KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZET

SZILÁRDTEST-FIZIKAI KÖZLEMÉNYEK

III. kötet 1970 - 1973

Szilárdtestfizikai közlemények

III

MTA KFKI Könyvtár
47.989

Budapest
1974

2016

1987

1988

MTA KFKI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZET KÖNYVTÁRA
leltárba véve 47989 sz. alatt.
Budapest, 1975 év I hó 30 án

1977

TARTALOMJEGYZÉK

SŐLYOM JENŐ: Mágneses szerkezetek és fázisátalakulások vizsgálata a másodrendü fázisátalakulások Landau elmélete alapján 1
Magy. Fiz. F., 18, 523 /1970/

MENYHÁRD NÓRA: Erős csatolásu és anizotróp szupravezetők mikroszkopikus elmélete a kritikus hőmérséklet közelében, mágneses tér jelenlétében 51
Magy. Fiz. F., 19, 105 /1970/

PARDAVINÉ HORVÁTH MÁRTA: Nagy nyomások és hatásuk egyes anyagok mágneses tulajdonságaira 104
Magy. Fiz. F., 19, 343 /1971/

LÁZÁR KÁROLY, PARDAVINÉ HORVÁTH MÁRTA és VÉRTES ATTILA: A binukleáris $|Fe_2(OH)_2(H_2O)_8|^{4+}$-ion mágneses tulajdonságairól 121
Magy. Kém. F., 78, 447 /1972/

SERFŐZŐ GUSZTÁV, VÁRHEGYI GYÖZŐ, TOMPA KÁLMÁN: Timföldhidrátok vizsgálata magmágneses rezonancia módszerrel 124
Fémkohászat 105, 177 /1972/

SIKLÓS TIVADAR: Az anharmonikus kristályok self-consistens elmélete. I. 128
Magy. Fiz. F., 20, 485 /1972/

SIKLÓS TIVADAR: Az anharmonikus kristályok self-consistens elmélete. II. 169
Magy. Fiz. F., 20, 527 /1972/

TOMPA KÁLMÁN: Szennyezés körüli töltéssürüség oszcilláció aszimptotikus viselkedése réz alapu hig ötvözetekben. 238
Magy. Fiz. F., 20, 1 /1972/

BATA LAJOS: Folyadékkristályok 300
KFKI, 1973

2016

1987

KFKI RÉSZECSKE- ÉS MAGFIZIKAI KUTATÓ INTÉZET KÖNYVTÁRA

leltárba véve 47989 sz. alatt.

Budapest, 1975 év I hó 30 án

1988

1977

TARTALOMJEGYZÉK

SŐLYOM JENŐ: Mágneses szerkezetek és fázisátalakulások vizsgálata a másodrendü fázisátalakulások Landau elmélete alapján 1
Magy. Fiz. F., 18, 523 /1970/

MENYHÁRD NÓRA: Erős csatolásu és anizotróp szupravezetők mikroszkopikus elmélete a kritikus hőmérséklet közelében, mágneses tér jelenlétében 51
Magy. Fiz. F., 19, 105 /1970/

PARDAVINÉ HORVÁTH MÁRTA: Nagy nyomások és hatásuk egyes anyagok mágneses tulajdonságaira 104
Magy. Fiz. F., 19, 343 /1971/

LÁZÁR KÁROLY, PARDAVINÉ HORVÁTH MÁRTA és VÉRTES ATTILA: A binukleáris $|Fe_2(OH)_2(H_2O)_8|^{4+}$-ion mágneses tulajdonságairól 121
Magy. Kém. F., 78, 447 /1972/

SERFŐZŐ GUSZTÁV, VÁRHEGYI GYÖZŐ, TOMPA KÁLMÁN: Timföldhidrátok vizsgálata magmágneses rezonancia módszerrel 124
Fémkohászat 105, 177 /1972/

SIKLÓS TIVADAR: Az anharmonikus kristályok self-consistens elmélete. I. 128
Magy. Fiz. F., 20, 485 /1972/

SIKLÓS TIVADAR: Az anharmonikus kristályok self-consistens elmélete. II. 169
Magy. Fiz. F., 20, 527 /1972/

TOMPA KÁLMÁN: Szennyezés körüli töltéssürüség oszcilláció aszimptotikus viselkedése réz alapu hig ötvözetekben. 238
Magy. Fiz. F., 20, 1 /1972/

BATA LAJOS: Folyadékkristályok 300
KFKI, 1973

BAKOS OTTÓ, EÖRDÖGH IMRE: Memóriahuzal on-line vizsgáló berendezés 411
"A szilárdtestkutatás korszerü berendezései" c. nemzetközi konferencián elhangzott előadás anyaga, Budapest, 1973. szept. 25-28

BAKOS OTTÓ, HERING JENŐ: Memóriahúzal automatikus kiértékelő és osztályozó rendszere 418
" A szilárdtestkutatás korszerü berendezései" c. nemzetközi konferencián elhangzott előadás anyaga, Budapest, 1973. szept. 25-28

BALOGH JÁNOS, FARKAS LÁSZLÓ, KÓSA SOMOGYI ISTVÁN: Hengeres lágy mágneses permalloy vékonyfilm elektrolitikus uton történő leválasztása 424
" A szilárdtestkutatás korszerü berendezései" c. nemzetközi konferencián elhangzott előadás anyaga, Budapest, 1973. szept. 25-28

EÖRDÖGH IMRE, HORVÁTH PÉTER, NAGY IMRE, TÓTH FERENC: Memóriahuzal digit- és szóáramkarakterisztika, kapcsolási idő és élettartam vizsgáló berendezés 437
"A szilárdtestkutatás korszerü berendezései" c. nemzetközi konferencián elhangzott előadás anyaga, Budapest, 1973. szept. 25-28

HORVÁTH PÉTER, EÖRDÖGH IMRE, TÓTH FERENC: Memóriahuzal paraméter vizsgáló berendezés /Belson-test/ 450
"A szilárdtestkutatás korszerü berendezései" c. nemzetközi konferencián elhangzott előadás anyaga, Budapest, 1973. szept. 25-28

TÓTH FERENC, PAITZ JÓZSEF: Huzalmemória előállitása és vizsgálata 460
"A szilárdtestkutatás korszerü berendezései" c. nemzetközi konferencián elhangzott előadás anyaga, Budapest, 1973. szept. 25-28

MAGYAR FIZIKAI FOLYÓIRAT XVIII/6. 1970.

MÁGNESES SZERKEZETEK ÉS FÁZISÁTALAKULÁSOK VIZSGÁLATA A MÁSODRENDŰ FÁZISÁTALAKULÁSOK LANDAU ELMÉLETE ALAPJÁN*

SÓLYOM JENŐ

MTA Központi Fizikai Kutató Intézet
Szilárdtestfizikai Főosztály, Budapest

Tartalom

Bevezetés ... 523
I. Kristálytani alapfogalmak ... 526
1. Tércsoportok és ábrázolásaik ... 526
a) Pontcsoportok ... 526
b) Bravais-rács, kristályrendszerek ... 527
c) Kristályosztályok és tércsoportok ... 527
d) Tércsoportok irreducibilis ábrázolásai ... 528
II. A másodrendű fázisátalakulások Landau-elmélete ... 530
1. Az első- és másodrendű fázisátalakulások jellemzése ... 530
2. A másodrendű fázisátalakulások Landau-féle termodinamikai elmélete ... 531
3. A szimmetria változása másodrendű fázisátalakulásnál ... 533
III. A Landau-elmélet alkalmazása mágneses szerkezetek meghatározására ... 538
1. Mangán alapú ötvözetek mágneses szerkezete ... 538
a) A γ mangán antiferromágneses szerkezete ... 539
b) Mn_3Pt és Mn_3Rh mágneses szerkezete ... 545
c) MnPt és MnPd mágneses szerkezete ... 550
2. $FeGe_2$ mágneses szerkezete ... 552
IV. Több lépéses mágneses fázisátalakulások ... 553
1. A több lépéses fázisátalakulások elmélete ... 553
2. A $MnSO_4$ lehetséges mágneses fázisátalakulásai ... 554
V. Kvázi-fázisátalakulás ... 557
1. A kvázi-fázisátalakulás fogalma ... 557
2. A vivianit szerkezete és fázisátalakulásai ... 559
Összefoglalás, következtetések ... 560
Köszönetnyilvánítás ... 561
Irodalom ... 561
Függelék ... 563
1. Bravais-rács típusok ... 563
2. A Kovaljev-feltétel bizonyítása ... 563
3. $\chi^{(k,m)}(h')$ meghatározása ... 564
4. A szimmetriaműveletek jelölése ... 565

Bevezetés

A szilárd anyagok mágnességének vizsgálatában az utóbbi időben igen lényeges helyet kapott a mágneses szerkezetek és mágneses fázisátalakulások tanulmányozása. A klasszikus mágneses anyagok, a vas, kobalt, nikkel és ezek ötvözetei ferromágnesesek, vagyis olyan anyagok, melyekben az egyes atomok mágneses momentumai paralel beállásban egymás hatását erősítik. 1932-ben *Néel* [1] néhány átmeneti fém (króm és mangán) és ötvözeteik szuszceptibilitásának hőmérséklet-függését annak

* Érkezett 1970. febr. 26. Kandidátusi disszertáció

a feltevésnek a segítségével magyarázta meg, hogy a kristályban két alrács van, melyeken belül az atomok momentumai paralelen egy irányban állnak, a két alrácson viszont egymáshoz képest antiparalelen, és így kikompenzálják egymást. Néeltől függetlenül *Landau* [2] szimmetriamegfontolásokkal jutott ilyen szerkezet feltételezésére. Ez a szerkezet kapta az antiferromágneses elnevezést. Az utóbbi két évtizedben intenzíven megindult kutatás, elsősorban a neutrondiffrakciós mérések, az egyszerű két-alrácsos antiferromágneses szerkezeténél bonyolultabb szerkezetek felfedezésére vezetett. A ritka földfémek esetén például nem kollineáris csavarszerkezetet, egyes spinelekben pedig háromszögszerkezetet is észleltek.

A különböző típusú mágneses szerkezetek megjelenése a mágneses momentumok között fellépő közvetlen vagy közvetett kölcsönhatások következménye. A leglényegesebb ezek közt a direkt kicserélődés, a Kramers-féle szuperkicserélődés, ill. a vezetési elektronok által közvetített kicserélődési kölcsönhatás. A kicserélődési kölcsönhatás csak a momentumok egymáshoz képesti viszonyát szabja meg, azt, hogy azok paralelen vagy antiparalelen álljanak, esetleg bonyolultabb nem kollineáris szerkezetet, pl. háromszögszerkezetet alkossanak. A mágneses momentumoknak a kristálytani tengelyekhez képesti elhelyezkedését a kicserélődési kölcsönhatásnál gyengébb anizotrópia erők, a spin-pálya kölcsönhatás határozza meg. A hőmérséklet változásával a különböző kölcsönhatások egymáshoz képesti erőssége változik, és ennek következtében az addig stabilis szerkezet instabilissá válhat és más mágneses momentum eloszlás jöhet létre. Magas hőmérsékleten a termikus energia már legyőzheti a spineket beállító kicserélődési kölcsönhatást, a spinek szabaddá válnak, és minden atomon időbeli átlagban a momentum zérus. Ezt a fázist nevezzük paramágneses fázisnak.

A különböző mágneses fázisok közötti átalakulásokat vizsgálva, ide értve természetesen a nem mágneses (paramágneses) — mágneses átalakulást is, a következő kérdéseket vethetjük fel:

1. milyen mágneses szerkezetek valósulhatnak meg és milyen mágneses fázisátalakulások játszódhatnak le egy kristályban,
2. melyek azok a kölcsönhatások, amelyek a mágneses szerkezetet elsősorban meghatározzák, és a hőmérséklet változásával hogyan változik a kölcsönhatások erőssége,
3. hogyan jelentkezik a fázisátalakulás a termodinamikai mennyiségekben (a fajhő, szuszceptibilitás anomáliája, a mágnesezettség, rácsállandó változása).

Mindhárom kérdéskör megválaszolására folynak elméleti és kísérleti kutatások. Jelen dolgozatban az első kérdéssel kívánunk foglalkozni, vagyis azt fogjuk elméletileg vizsgálni, hogy milyen mágneses szerkezet alakulhat ki egy kristályban, ill. egy kísérletileg megfigyelt mágneses szerkezetnél azt nézzük, hogy milyen esetleges közbenső fázisokon keresztül jöhetett létre.

Egy adott kristályszerkezetnél a lehetséges mágneses szerkezetek meghatározására három út kínálkozik. Az egyik eljárás *Luttinger* és *Tisza* [3] nevéhez fűződik, később *Lyons* és *Kaplan* [4] általánosították a módszert. Az alapgondolat az volt, hogy feltételezve egy $J(f-g)$ kicserélődési kölcsönhatást az f és g rácspontban ülő spinek között, meghatározták, hogy milyen spin-konfiguráció esetén lesz a Heisenberg-modell Hamilton-operátorából molekuláris tér közelítésben kapható

$$E = -\sum_{f,g} J(f-g)\vec{S}_f\vec{S}_g . \qquad (1)$$

mágneses energia minimális. Hasonló eredményeket ad az az eljárás, melyben egy adott konfigurációhoz molekuláris tér közelítésben meghatározzák a Néel-pontot és feltételezik, hogy az a szerkezet lesz a Néel-pont alatti teljes hőmérséklettartományban stabilis, melyhez a legmagasabb Néel-pont tartozik. Mindkét módszerrel tulajdonképpen az alapállapoti spinkonfigurációt lehet meghatározni a kicserélődési kölcsönhatások relatív erősségének függvényében. A spinhullám-elmélet első korrekciójának figyelembevétele [5] egy kis módosítást okoz az így kapott fázisdiagramban. Ez a két módszer bizonyos felvilágosítást ad a második problémakörre is, hiszen egy szerkezet megfigyelése esetén visszakövetkeztethetünk a kicserélődési kölcsönhatások relatív erősségére, sőt még elvben az anizotrópia tagokat is figyelembe lehet venni (1)-ben.

Egészen más oldalról közelíti meg a problémát a másodrendű fázisátalakulások Landau-féle elmélete [6]. Ez az elmélet a paramágneses fázisból másodrendű fázisátalakulással kialakuló mágneses fázis szerkezetének meghatározására alkalmas. A módszer legnagyobb sikerét a gyenge ferromágnesség értelmezésével érte el [7]. Ha a mágneses anyagban több fázisátalakulás játszódik le, akkor itt egy magas hőmérsékleti fázis szerkezetét kapjuk, szemben az előbbi módszerekkel, melyekben az alapállapoti momentum-eloszlást lehetett meghatározni. Látni fogjuk, hogy a Landau-elmélet a többi fázisátalakulás vizsgálatára is alkalmas, ha az átalakulások mind másodrendűek. Az előbb említett módszerekkel szemben megvan az az előnye is ennek az elméletnek, hogy nincs egy konkrét Hamilton-operátorhoz és a momentumok szorzatában négyzetes energiakifejezéshez kötve. Ez az elmélet a harmadik kérdéskörre is ad választ, meghatározható ugyanis a mágnesezettség, szuszceptibilitás, fajhő hőmérsékletfüggése az átalakulási pont közelében. Itt is az effektív tér módszerek egy változatával állunk szemben és ezért a nyert eredmények csak közelítő érvényűek. A fázisátalakulási pont közvetlen közelében a termodinamikai viselkedést illetően a kísérletek eltérést mutatnak az elmélet eredményeitől, a lehetséges szerkezetekre vonatkozóan viszont nincs olyan pontos mérés, mely eltérést jelezne.

A dolgozatban a Landau-elméletnek a másodrendű fázisátalakulások során kialakuló mágneses szerkezetek szimmetriájára vonatkozó állításaival foglalkozunk.

Az I. fejezetben a későbbiek során felhasználásra kerülő kristálytani fogalmakat ismertetjük, különös tekintettel a kristályok osztályozásánál előforduló tércsoportokra és azok irreducibilis ábrázolására.

A II. fejezet a másodrendű fázisátalakulások Landau-féle elméletét ismerteti. A másodrendű átalakulások definiálása után meghatározzuk a termodinamikai mennyiségek hőmérsékletfüggését az átalakulási pont közelében, majd leírjuk, hogyan lehet meghatározni egy adott kristályszerkezetnél a paramágneses fázisból kialakuló mágneses szerkezeteket.

A III. fejezet az elmélet néhány alkalmazását mutatja be. Meghatározzuk néhány mangán alapú ötvözet lehetséges mágneses szerkezetét, melyek közül azután már a neutrondiffrakciós mérések eredménye alapján lehet kiválasztani a természetben megvalósuló szerkezetet. Megvizsgáljuk az $FeGe_2$ szerkezetét is.

A IV. fejezetben a több egymás utáni másodrendű fázisátalakulással kialakuló szerkezetek vizsgálatára általánosítjuk a korábbi eredményeket. Alkalmazásképpen $MnSO_4$ bonyolult mágneses szerkezetét vizsgáljuk.

Az V. fejezetben egy további általánosításképpen bevezetjük a kvázi fázisátalakulás fogalmát. Itt is egy konkrét példán, a vivianit szerkezetén mutatjuk be, mit is értünk ezen.

Végül összefoglaljuk az elmélet alkalmazásával és általánosításával kapott eredményeket, valamint a kísérletekkel való összehasonlítás eredményét, és rámutatunk a további kísérletekre, melyek az elméleti eredmények igazolását szolgálhatnák.

I. Kristálytani alapfogalmak

A csoportelmélet alapjait ismertnek tételezve fel [8], az alábbiakban röviden ismertetjük a tércsoportokat; valamint azok irreducibilis ábrázolásainak előállítási módját.

1. *Tércsoportok és ábrázolásaik*

a) *Pontcsoportok*

Pontcsoportnak nevezzük a teljes ortogonális csoport azon diszkrét alcsoportjait, melyek $\frac{2\pi}{n}$ szögű forgásból és inverzióból vagy ezek kombinációjából állnak. A forgástengelyek és az inverziós centrum úgy van elhelyezve, hogy egy pont mindig változatlanul marad. A pontcsoportokat aszerint különböztetjük meg, hogy hány és milyen forgástengely szerepel bennük. Az elsőfajú pontcsoportokban csak forgatásos elemek vannak, a másodfajúakban inverzió vagy tükrözés is. Az alábbiakban felsoroljuk a pontcsoportokat, mert az itt bevezetendő jelölések a tércsoportok leírásánál is előfordulnak.

ELSŐFAJÚ PONTCSOPORTOK:

1. C_n (egytengelyű csoport): egy tengely körüli $\frac{2\pi}{n}$-szögű forgásokat tartalmaz,
2. D_n (diéderes csoport): egy n-edrendű forgástengelyt és n erre merőlegesen elhelyezett kétforgású forgástengelyt tartalmaz,
3. T (tetraéderes csoport): egy szabályos tetraédert önmagába vivő négy harmadrendű és három másodrendű tengelyt tartalmaz,
4. O (oktaéderes csoport): egy kockát önmagába vivő forgásokat tartalmazza,
5. Y (ikozaéderes csoport): a szabályos ötszögű dodekaédert önmagába vivő forgásokat tartalmazza.

MÁSODFAJÚ PONTCSOPORTOK:

1. S_{2n}: egy tengely körüli $\frac{\pi}{n}$-szögű forgás után a tengelyre merőleges síkra tükrözünk,
2. C_{nh}: az n értékű forgástengelyen kívül egy arra merőleges tükörsíkot is tartalmaz,
3. C_{nv}: az n-edrendű forgástengelyen kívül n számú, a tengelyen átmenő tükörsíkot tartalmaz, a szabályos n oldalú gúla szimmetriaelemeit tartalmazza,
4. D_{nh}: D_n szimmetriaelemein kívül egy az n-edrendű tengelyre merőleges tükörsíkot tartalmaz, vagyis a szabályos n-oldalú hasáb szimmetriaelemeit,

5. D_{nd}: D_n szimmetriaelemein kívül a kétértékű forgástengelyek szögfelezőjében elhelyezett, az n-edrendű forgástengelyen átmenő tükörsíkokat tartalmazza,
6. T_d: a szabályos tetraéder összes szimmetriaelemét tartalmazza,
7. T_h: T szimmetriaelemein kívül az inverziót tartalmazza,
8. O_h: a kocka összes szimmetriaelemét tartalmazza,
9. Y_h: a szabályos ötszögű dodekaéder összes szimmetriaelemét tartalmazza.

b) *Bravais-rács, kristályrendszerek*

A későbbiekben ideális kristályos anyagban lejátszódó jelenségeket fogunk vizsgálni. A kristályokat az jellemzi, hogy található három olyan, nem egy síkban fekvő $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ és $\mathbf{a}_3$ vektor (ezeket úgy választjuk, hogy az általuk kifeszített paralelepipedon térfogata minimális legyen), hogy tetszőleges egész számból álló m_1, m_2, m_3 számhármast véve és a kristályt a $\mathbf{t} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$ vektorral eltolva, annak minden pontja önmagával ekvivalens pontba menjen át. A $\mathbf{t}$ vektorok végpontjai által kifeszített rácsot nevezzük Bravais-rácsnak. A Bravais-rácsot önmagába vivő forgások és tükrözések alkotják a Bravais-rács homogén szimmetriacsoportját.

Az $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ vektorokkal kifeszített elemi cella általában nem rendelkezik a Bravais-rács szimmetriájával. Mindig lehet olyan, az elemi cellánál esetleg nagyobb cellát választani, mely már rendelkezik ezzel a szimmetriával. Ezt nevezzük Bravais-cellának.

A Bravais-rács szimmetriacsoportja a pontcsoportok valamelyikével egyezik meg. A pontcsoportok véges alakzatok szimmetriáját írják le, a Bravais-rács rácspontjai pedig az egész teret betöltik, ezért nem felel meg minden pontcsoportnak egy Bravais-rács. Csak 2, 3, 4 és 6 értékű forgástengelyek szerepelhetnek. A $\mathbf{t}$ vektorral együtt a $-\mathbf{t}$ vektor is ad egy rácspontot, ezért a Bravais-rács szimmetriacsoportjában az inverziónak szerepelnie kell. Könnyen belátható, hogy egy Bravais-rács szimmetriacsoportjának a C_n alcsoporttal együtt a C_{nv} alcsoportot is tartalmaznia kell $n > 2$ esetén. A pontcsoportok közül csak 7 tesz eleget ezeknek a kikötéseknek:

$$S_2,\ C_{2h},\ D_{2h},\ D_{3d},\ D_{4h},\ D_{6h},\ O_h \qquad (1.1.1)$$

Ezeket nevezzük kristályrendszereknek vagy szingóniáknak.

Az azonos szingóniához tartozó Bravais-rácsok között is tehetünk megkülönböztetést. Két Bravais-rácsot azonos típusúnak nevezzük, ha a rácspont helyének folytonos deformálásával egymásba átvihetők oly módon, hogy közben a szimmetriacsoport ne változzék. Így 14 típust lehet megkülönböztetni, ezeket szokás Bravais-rácsként emlegetni. Egy szingónián belül a típusok abban különböznek, hogy az $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ alapvektorok más és más ortogonalitási feltételnek tesznek eleget. A függelékben adjuk meg a 14 Bravais-rács típust.

c) *Kristályosztályok és tércsoportok*

A Bravais-rács szimmetriájának vizsgálatakor elfeledkeztünk az elemi cellában az atomok elhelyezkedéséről és a csúcspontokat geometriai pontokként tekinthettük. A fizikai tulajdonságok szempontjából azonban lényeges, hogy az elemi cella hogyan van kitöltve a különböző atomokkal vagy atomcsoportokkal. Makroszkopikus szempontból az érdekes, hogy különböző irányokhoz viszonyítva milyen az atomok elhelyezkedése. A kristály iránycsoportját azok a forgatásos és tükrözéses elemek

alkotják, melyek a kristályban minden irányt önmagával ekvivalens irányba visznek át. Az iránycsoport elemeinek benne kell lenniök a Bravais-rács szimmetriacsoportjának elemei között, de nem kell annak minden elemét tartalmaznia és ezért annyi iránycsoport lehetséges, ahány alcsoportot lehet kiválasztani a 7 szingóniából. Összesen 32 iránycsoportot kapunk, mégpedig

triklin: E, S_2,
monoklin: C_{0h}, C_2, C_{2h},
ortorombos: C_{2v}, D_2, D_{2h},
tetragonális: S_4, D_{2d}, C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h},
romboéderes: C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d},
hexagonális: D_6, D_{6h}, C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}, C_{3h}, D_{3h}, C_6, C_{6h}, C_{6v},
köbös: T, T_h, T_d, O, O_h.

Romboéderes Bravais-cellánál ugyanazok az iránycsoportok lehetségesek, mint hexagonális Bravais-cellánál, ezért van látszólag több mint 32 iránycsoport.

A kristályokat iránycsoportjuk szerint osztályozva az azonos iránycsoporttal rendelkezőket egy kristályosztályba tartozóknak nevezzük. A 32 iránycsoportnak megfelelően 32 kristályosztály létezik.

A kristályok összes szimmetriaelemét vizsgálva ezek között szerepelnek a tiszta transzlációk, továbbá lehetséges forgatás, tükrözés, inverzió vagy ezek valamelyikének és egy nem egész rácsvektorral való eltolásnak az egymásutánja. Ezeket az elemeket $\{t_{\gamma_i} | h_i\}$-vel jelöljük, ahol h_i tiszta forgatás, tükrözés, vagy inverzió, t_{γ_i} pedig γ_i vektorral való eltolás. A szimmetriaelemek összes lehetséges kombinációjával 230 tércsoportot lehet előállítani. A tércsoport $\{t_{\gamma_i} | h_i\}$ alakú elemeiből az iránycsoport elemeit a t_{γ_i} transzlációk elhagyásával kapjuk és ezért a tércsoportok jelölésére a kristályosztály jelét használhatjuk, melyet még egy felső indexszel látunk el. A tércsoportok egy másik fajta jelölésénél azt tüntetik fel, hogy milyen szimmetriaműveletek fordulnak elő. A tércsoportok részletes leírása néhány csoportelméleti [8] és krisztallográfiai [9] könyvben megtalálható.

d) *Tércsoportok irreducibilis ábrázolásai*

A kristályt önmagába vivő transzlációk csoportja a tércsoportnak egy alcsoportja és először ennek az irreducibilis ábrázolásait nézzük.

A transzlációs csoport Abel-féle csoport, irreducibilis ábrázolásai egydimenziósak. Az $\mathbf{a}_i$ vektorral való eltolás jelentsen Θ_i-vel való szorzást, vagyis

$$D^{\nu}\{\mathbf{a}_i|e\} = \Theta_i. \tag{I. 1.2}$$

D akkor adja a transzlációs alcsoport ábrázolását, ha

$$D^{\nu}\{\mathbf{R}_n|e\}D^{\nu}\{\mathbf{R}_m|e\} = D^{\nu}\{\mathbf{R}_n+\mathbf{R}_m|e\}. \tag{I. 1.3}$$

Egy $\mathbf{t} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$ vektorral való eltolásnál akkor

$$D^{\nu}\{\mathbf{t}|e\} = \Theta_1^{m_1} \cdot \Theta_2^{m_2} \cdot \Theta_3^{m_3}. \tag{I. 1.4}$$

Az ábrázolás uniter lesz, ha $|\Theta_i|^0 = 1$, Válasszuk Θ_i-t $\Theta_i = \exp(-ik_i)$ alakban. (I. 1.4) alapján akkor

$$D\{\mathbf{t}|e\} = e^{-i\mathbf{kt}} \quad \text{ahol} \quad \mathbf{kt} = k_1m_1 + k_2m_2 + k_3m_3 \tag{I. 1.5}$$

Az (I. 1.4) és (I. 1.5) egyenleteket **k**-ra megoldva

$$\mathbf{k} = \frac{-1}{2\pi i} \sum_{i=1}^{3}{}' \mathbf{b}_i \ln \Theta_i + \sum_{i=1}^{3} n_i \mathbf{b}_i \qquad \text{(I. 1.6)}$$

ahol n_i tetszőleges egész szám,

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)}.$$

Θ_i pedig az egységkör egy pontja. A $\mathbf{b}_i$ vektorokat nevezzük a reciprokrács alapvektorainak. Az egész számú reciprokrács vektorban különböző **k** vektorokat ekvivalenseknek nevezzük. A reciprok térben kiválaszthatunk egy olyan tartományt, mely az ekvivalens **k** vektorok közül csak a legrövidebbet tartalmazza. Ez a tartomány a Brillouin-zóna.

A transzlációs csoport irreducibilis ábrázolásai tehát (I. 1.5) alakban adhatók meg és egy Brillouin-zónabeli **k** vektorral jellemezhetők. Kiválasztva egy $\mathbf{k}_1$ vektort és egy Φ_1 függvényt, mely transzlációnál $\mathbf{k}_1$ szerint transzformálódik, hattassuk Φ_1-re a tércsoport forgatásos elemeit és nézzük az így kapott $D\{t_i, h_i\}\Phi_1$ függvények transzlációs tulajdonságait. Ez a függvény a $h_i\mathbf{k}_1$ vektor szerint fog transzformálódni. Innen következik, hogy a tércsoport irreducibilis ábrázolásaiban olyan **k** vektorok szerint transzformálódó függvények keveredhetnek, melyek egymásból a kristályosztály elemeivel előállíthatók. Az ily módon kapott **k** vektorok adják a tércsoport ábrázolásának csillagát. A csillag egy vektorát elég mindig megadni, mert a kristályosztály ismeretében a többi előállítható.

Válasszuk ki a tércsoport forgatásos elemeiből azokat, melyek a kiszemelt $\mathbf{k}_1$ vektort önmagába vagy azzal ekvivalensbe viszik át. Ezek alkotják a $\mathbf{k}_1$ vektor $G_{\mathbf{k}_1}$ kis-csoportját. Tegyük fel, hogy ismerjük a kis-csoport irreducibilis ábrázolásait. Megmutatjuk, hogy akkor ezekből a teljes tércsoport irreducibilis ábrázolásai határozhatók meg [8].

A $\mathbf{k}_1$ vektor kis-csoportja tartalmazza a $g_1^{(1)}, g_2^{(1)}, \ldots, g_n^{(1)}$ elemeket. A kis-csoport m irreducibilis ábrázolását jelölje $\tau^{(k_1, m)}(g_i^{(1)})$, az ábrázolás μ bázisfüggvényét pedig $\Phi_\mu^{(1)}$. A Φ függvényeket is el kellene látni (k_1, m) indexszel, ezt azonban itt most elhagyjuk. Feltevésünk szerint a $\tau^{(k_1, m)}(g_i^{(1)})$ ábrázolás $\tau_{\mu\nu}^{(k_1, m)}(g_i^{(1)})$ mátrixelemeit ismerjük. Válasszunk ezután olyan $g_1^{(2)}, g_1^{(3)}, \ldots, g_1^{(s)}$ tércsoportelemeket, melyek a $\mathbf{k}_1$ vektorból az ábrázolás csillagának többi $\mathbf{k}_2 = g_1^{(2)}\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3 = g_1^{(3)}\mathbf{k}_1, \ldots, \mathbf{k}_s = g_1^{(s)}\mathbf{k}_1$ vektorát állítják elő. Definiáljuk ezután a

$$\Phi_\mu^{(p)}(\mathbf{r}) = T(g_1^{(p)})\Phi_\mu^{(1)}(\mathbf{r}) = \Phi_\mu^{(1)}[(g_1^{(p)})^{-1}\mathbf{r}] \qquad \text{(I. 1.7)}$$

$$\mu = 1, 2, \ldots$$

$$p = 1, 2, \ldots$$

függvényeket. Állításunk az, hogy ezek a függvények már a tércsoport ábrázolásának bázisfüggvényeit alkotják.

Vizsgáljuk a tércsoport egy tetszőleges g elemének hatását a $\Phi_\mu^{(p)}$ függvényre.

A $\mathbf{k}_p = g_1^{(p)}\mathbf{k}_1$ vektort a g elem vigye át $\mathbf{k}_h = g_1^{(h)}\mathbf{k}_1 = g\mathbf{k}_p$-be. Könnyű belátni, hogy akkor a $g_0^{(1)} = (g_1^{(h)})^{-1} g g_1^{(p)}$ elem a $G_{\mathbf{k}_1}$ kis-csoportba tartozik, hiszen

$$g_0^{(1)}\mathbf{k}_1 = (g_0^{(h)})^{-1} g g_1^{(p)}\mathbf{k}_1 = (g_0^{(h)})^{-1} g\mathbf{k}_p = (g_0^{(h)})^{-1}\mathbf{k}_h = \mathbf{k}_1 \qquad \text{(I. 1.8)}$$

Ekkor viszont $g = g_1^{(h)} g_0^{(1)} (g_1^{(p)})^{-1}$ alakban írva

$$T(g)\Phi_\mu^{(p)} = T(g_1^{(h)})\,T(g_0^{(1)})\,T[(g_1^{(p)})^{-1}]\,\Phi_\mu^{(p)} = T(g_1^{(h)})\,T(g_0^{(1)})\Phi_\mu^{(1)}$$

A $\mathbf{k}_1$ vektor szerint transzformálódó altérben $T(g_0^{(1)})$-nak a $\tau^{(k_1,m)}(g_0^{(1)})$ irreducibilis kis-csoport-ábrázolást véve a kapott ábrázolás legyen $T^{(k_1,m)}$.

$$T^{(k_1,m)}(g)\Phi_\mu^{(p)} = T(g_1^{(h)})\,\tau_{\nu\mu}^{(k_1,m)}(g_0^{(1)})\,\Phi_\nu^{(1)} = \tau_{\nu\mu}^{(k_1,m)}(g_0^{(1)})\,\Phi_\nu^{(h)} \qquad \text{(I. 1.9)}$$

Az (I. 1.7)-ben megadott Φ_μ^p függvényekben valóban ábrázolódik a tércsoport. Könnyű belátni, hogy ha $\tau^{(k_1,m)}$ irreducibilis ábrázolás, akkor a $T^{(k,1m)}$ ábrázolás is irreducibilis és a tércsoport minden irreducibilis ábrázolása előállítható ily módon [8].

A $G_{\mathbf{k}_1}$ kis-csoport irreducibilis ábrázolásainak előállításával itt nem foglalkozunk, mert ezek mind a 230 tércsoporthoz, azok mindenfajta $\mathbf{k}$ vektorához megtalálhatók Kovaljev [10] könyvében. Lényeges megjegyezni, hogy nem közvetlenül a kis-ábrázolások vannak táblázatba gyűjtve, hanem az ún. súlyozott kis-ábrázolások. A kettő akkor különbözik egymástól, ha a szimmetriaelemek között csavartengely vagy csúszósík is előfordul. $\{\mathbf{v}|h\}$-val jelölve egy ilyen elemet és $\tau^{(k)}\{\mathbf{v}|h\}$-val az ehhez az elemhez tartozó mátrixot, a súlyozott ábrázolás mátrixát a következőképpen definiáljuk

$$\hat{\tau}^{(k)}(h) = \tau^{(k)}\{\mathbf{v}|h\}\,e^{+i\mathbf{k}\mathbf{v}} \qquad \text{(I. 1.10)}$$

A súlyozott ábrázolás ismeretében tehát (I. 1.10) alapján meghatározhatjuk a $\mathbf{k}$ vektor kis-csoportjának irreducibilis ábrázolásait, majd a fent leírt módon a teljes tércsoport irreducibilis ábrázolásait is.

II. A másodrendű fázisátalakulások Landau-féle elmélete

1. *Az első- és másodrendű fázisátalakulások jellemzése*

A természetben két különböző termodinamikai fázis egymásba történő átalakulása kétféle módon mehet végbe. Az egyik esetben az átalakulási pont a két egyensúlyban levő fázis termodinamikai potenciálja megegyezik ugyan, de entrópiája különböző, és ennek következtében ez a fajta fázisátalakulás mindig hőfelvétellel vagy hőleadással (latens hővel) jár együtt. Az ilyen típusú fázisátalakulást nevezzük elsőrendű fázisátalakulásnak. Az elsőrendű fázisátalakulásokra jellemző, hogy a két koegzisztáló fázis egymástól lényegesen különböző makroszkopikus tulajdonságokkal rendelkezik. Igen gyakran az átalakulás nem akkor történik meg, amikor a két fázis termodinamikai potenciálja megegyezik, hanem alacsonyabb vagy magasabb hőmérsékleten, mert egy energiagát akadályozza az átalakulást. Ez a hiszterézis jelensége.

A fázisátalakulások egy másik típusánál nemcsak a termodinamikai potenciál, hanem az entrópia is és minden termodinamikai állapotjelző folyamatosan változik az átalakulás során, de az egyik fázisban megjelenik valamilyen új tulajdonság,

mely a fázist az előzőtől megkülönbözteti. Ezeket a fázisátalakulásokat nevezzük másodrendű fázisátalakulásnak. Ezeknél az átalakulásoknál mindig található egy olyan rendparaméternek nevezhető η mennyiség, mely az egyik fázisban zérus értékű, a másikban zérustól különböző, de az átalakulási pontban folytonos a változás. A két fázist a rendparaméter értékének nulla vagy nem nulla volta különbözteti meg.

Az elsőrendű fázisátalakulások tipikus példája a folyadék-gáz átalakulás, az antiferromágneses-ferromágneses átalakulások. Másodrendű fázisátalakulás az ötvözetrendeződések egy része, egyes paramágneses-mágneses fázisátalakulások (a mágnesezettség vagy alrácsmágnesezettség vehető rendparaméternek), a normál fém-szupravezető átmenet mágneses tér nélküli esetben (itt a rendparaméter az energiagap) és a hélium szuperfolyékony állapotba való átmenete (rendparaméter a Bose-kondezátum mennyisége).

2. *A másodrendű fázisátalakulások Landau-féle termodinamikai elmélete*

Az elsőrendű fázisátalakulásokra nincs általános elmélet, ezzel szemben a másodrendű fázisátalakulásokra *Landau* [11] dolgozott ki egy egységes elméletet, mely első közelítésben a tapasztalatnak megfelelően írja le a jelenségeket. Az első közelítés kifejezés itt arra utal, hogy éppen a fázisátalakulási pont közvetlen közelében az elmélet alkalmazhatóságával problémák vannak. Erre majd a későbbiekben visszatérünk.

A Landau-elméletben a döntő lépés annak a felismerése volt, hogy minden másodrendű fázisátalakulásnál létezik egy rendparaméter, mely az egyik fázisban zérus értékű, a másikban pedig kis értékeket vesz fel és így sorfejtési paraméterként kezelhető. Az alábbiakban az egyszerűbb szóhasználat kedvéért a paramágneses-ferromágneses átalakuláson mutatjuk be az elméletet, de az eredmények a többi átalakulásra is igazak a fogalmak megfelelő cseréjével.

Vizsgáljuk egy izotróp ferromágneses rendszer Φ termodinamikai potenciálját mint a p nyomás, a T hőmérséklet és az M mágnesezettség függvényét, $\Phi(p, T, M)$-t. Feltételezzük, hogy az átalakulási pont közelében, ahol M még kicsi, Φ sorba fejthető M hatványai szerint, vagyis

$$\Phi(p, T, M) = \Phi_0 + AM^2 + BM^4 + \ldots \qquad \text{(II. 2.1)}$$

Φ_0, A és B p-nek és T-nek folytonos függvénye. Ezzel a feltevéssel biztosítjuk a legegyszerűbben a termodinamikai potenciál folytonos változását. A sorfejtésben csak páros hatványok fordulnak elő, mert a szabad energia invariáns az $M \to -M$ cserével szemben. Nem mágneses fázisátalakulásoknál, ahol ilyen érvelés nem használható, a stabilitási feltételekkel mutatható meg a páratlan hatványok eltűnése. Külső H mágneses tér esetén egy $-HM$ tagot kell hozzáírni (II. 2.1) kifejezéshez.

A sorfejtés A és B együtthatójáról még nem tudunk semmit. Abból a feltevésből határozzuk meg őket, hogy egy T hőmérséklet fölött, a paramágneses tartományban a Φ szabadenergia $M=0$ esetén minimális, míg T_c alatt $M \neq 0$ felel meg Φ minimumának és M folytonosan változik T_c-ben. Ezek a kikötések akkor teljesülnek, ha T_c fölött $A>0$ és $B>0$, T_c alatt pedig $A<0$ de $B>0$ és A folytonos függvénye T-nek, vagyis T_c-ben $A(p, T_c)=0$.

A legegyszerűbb feltevésnek az kínálkozik, hogy

$$A(p, T) = a(T - T_c), \quad a > 0, \tag{II. 2.2}$$

B-t pedig állandónak vesszük az átalakulás közelében.

Határozzuk meg a mágnesezettség hőmérsékletfüggését T_c alatt mágneses tér jelenléte nélkül. (II. 2.1) minimalizálásával

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M} = 2AM + 4BM^3 = 0$$

$$M^2 = -\frac{A}{2B} = \frac{a}{2B} \cdot (T_c - T) \tag{II. 2.3}$$

$$M \sim \sqrt{T_c - T} \tag{II. 2.4}$$

A mágnesezettség $T_c - T$ négyzetgyökével arányos.

A szuszceptibilitást is meghatározhatjuk, ha a $-HM$ energiajárulékot is figyelembe vesszük. Ekkor ugyanis

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M} = 2AM + 4BM^3 - H = 0,$$

a szuszceptibilitásra vonatkozó egyenlet pedig

$$2A\chi + 12BM^2\chi = 1 \tag{II. 2.5}$$

A paramágneses tartományban $M = 0$ és így

$$\chi = \frac{1}{2A} = \frac{1}{2a(T - T_c)}, \quad \text{ha} \quad T > T_c. \tag{II. 2.6}$$

A szokásos Curie–Weiss-törvény adódik a szuszceptibilitásra. T_c alatt (II. 2.3) felhasználásával kapjuk, hogy

$$\chi = \frac{-1}{4A} = \frac{1}{4a(T_c - T)}, \quad \text{ha} \quad T < T_c. \tag{II. 2.7}$$

Végül meghatározhatjuk a fajhő viselkedését a fázisátalakulás során. (II. 2.3)-t (II. 2.1)-be behelyettesítve

$$\Phi = \begin{cases} \Phi_0 & \text{ha} \quad T > T_c \\ \Phi_0 - \dfrac{a^2(T - T_c)^2}{4B} & \text{ha} \quad T < T_c \end{cases}$$

Ebből fajhő:

$$C_p = \begin{cases} C_{p0} & \text{ha} \quad T > T_c \\ C_{p0} + \dfrac{a^2 T}{2B} & \text{ha} \quad T < T_c \end{cases} \tag{II. 2.8}$$

A ferromágneses fázisban a fajhő $\frac{a^2 T_c}{2B}$-vel, egy véges értékkel nagyobb, mint a paramágneses fázisban.

A fent kapott eredmények megegyeznek az effektív tér vagy molekuláris tér közelítésben kapott eredményekkel. Bizonyos kísérleti eredmények értelmezésére ez az elmélet valóban elegendő, a fázisátalakulási pont közvetlen környezetében viszont a kísérletek ettől eltérő viselkedést adnak. Ez annak a következménye, hogy elfeledkeztünk a tárgyalás során a fluktuációkról, melyek igen lényegessé válnak T_c közelében. Ekkor már nem jogos egy helytől független M függvénnyel dolgozni, és M gradiensét tartalmazó tagok is beírandók Φ sorfejtésébe. *Ginzburg* [12] vizsgálta az elmélet alkalmazhatósági feltételét és azt találta, hogy mágneses anyagoknál várhatóan $|T - T_c/T_c| \approx 10^{-3}$ tartományon belül lesz jelentős a fluktuációk szerepe. A termodinamikai mennyiségek hőmérsékletfüggése egészen más lesz, mint amit a fentiek alapján várunk. Ennek a problémának a részleteibe itt nem megyünk bele, mert túl messzire vezetne. Minket elsősorban ugyanis a fázisátalakulás során bekövetkező szimmetriaváltozások érdekelnek és fel fogjuk tételezni, hogy bár a (II. 2.1) típusú sorfejtés T_c közvetlen közelében nem jogos, az ily módon meghatározott, új szimmetriával rendelkező fázis T_c közvetlen környezetében is ezzel a szimmetriával rendelkezik.

3. *A szimmetria változása másodrendű fázisátalakulásnál*

A másodrendű fázisátalakulások Landau-féle elméletében igen fontos volt annak a felismerése, hogy az átalakulás során a rendszer termodinamikai jellemzői ugyan folytonosan változnak, de a rendparaméter zérustól különböző értékével együtt valamiféle ugrásszerű változás történik. Mágneses fázisátalakulásoknál ez az ugrásszerű változás a mágneses szimmetria megváltozását jelenti. Az ötvözetrendeződésnél is szimmetriaváltozás jön létre, sőt általános szóhasználattal, a szupravezető és szuperfolyékony átalakulást is ide értve, mondhatjuk, hogy a rendparaméter nem zérus értéke egy új szimmetriájú fázis jelenlétét mutatja. Bizonyos elsőrendű fázisátalakulások is szimmetriaváltozással járnak, mint pl. az antiferromágneses-ferromágneses átalakulás. Lényeges különbség viszont az, hogy míg az elsőrendű fázisátalakulásoknál semmit sem mondhatunk arról, hogy egy adott szimmetriájú szerkezetből az átalakulás során milyen szimmetriájú szerkezet keletkezik, addig a másodrendű fázisátalakulásoknál a Landau-elmélet segítségével meghatározhatjuk, hogy milyen szimmetriájú szerkezetek alakulhatnak ki.

A Landau-elméletet *Lifsic* [13] alkalmazta rendeződő ötvözetek esetén a rendezett fázis szimmetriájának meghatározására. A mágneses fázisátalakulásokra *Dzjalosinszkij* [14] alkalmazta először az elméletet, részletesen viszont *Koraljev* [15] írta le a módszert.

Az ötvözetrendeződéshez képest a mágneses fázisátalakulásoknál lényeges különbség, hogy a rendparaméter, a mágnesezettség vektormennyiség. Ez teszi lehetővé nem kollineáris mágneses szerkezetek leírását (pl. csavarszerkezet, gyenge ferromágnesesség). Ugyancsak ezzel kapcsolatos a később tárgyalandó kvázi-fázisátalakulás is.

A paramágneses-mágneses fázisátalakulásokat fogjuk vizsgálni *Koraljev* nyomán [15] és azt kívánjuk meghatározni, hogy egy adott szimmetriával rendelkező para-

mágneses kristályból a fázisátalakulás folytán T_c alatt milyen mágneses szerkezetek alakulhatnak ki.

A kristály mágneses szerkezetét egy $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ sűrűségfüggvénnyel írhatjuk le, mely az $\mathbf{R}_i$ rácspontokban lokalizált $\mathbf{M}_{\mathbf{R}_i}$ momentumok esetén

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_i} \mathbf{M}_{\mathbf{R}_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

alakban adható meg. Komponensekre kiírva

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \mathbf{e}_\alpha M_\alpha(\mathbf{r}), \qquad \text{(II. 3.1)}$$

ahol $\mathbf{e}_\alpha$ ($\alpha = x, y, z$) az α irányú axiálvektor. A mágneses momentum axiálvektor jellege azt jelenti, hogy inverzió esetén a momentum nem vált előjelet, síkra való tükrözésénél a síkra merőleges komponens változatlan marad, míg a síkkal párhuzamos komponens előjelet vált. Forgatásoknál viszont közönséges vektorként viselkedik. A legegyszerűbben ezt úgy látjuk be, hogyha arra gondolunk, hogy a mágneses momentum irányára merőleges síkba folyó köráramtól származhat a momentum.

Jelöljük G-vel a kristály tércsoportját, vagyis azokat a szimmetriaműveleteket, melyek a kristályt önmagába viszik át. Jelölje R az időtükrözés műveletét, R alkalmazásakor a rendszerben folyó áramok és így a mágneses momentumok is váltsanak előjelet. A paramágneses fázisban, ahol nincs az atomokon eredő momentum, R nyilvánvalóan szimmetriaművelet, és ezért a paramágneses fázisban a mágneses tércsoport G és R direkt szorzata, $G \otimes R$. T_c alatt, a mágneses fázisban R már nem lesz szimmetriaművelet, és esetleg még egyéb, a $G \otimes R$-ben szereplő művelet is hiányozni fog a mágneses fázis szimmetriaműveletei közül. A mágneses fázis szimmetriacsoportja mindig $G \otimes R$ alcsoportjaiból fog kikerülni.

Az irreducibilis ábrázolásokra vonatkozó teljességi tétel szerint [8] az $M_\alpha(\mathbf{r})$ függvényeket kifejthetjük a $G \otimes R$ tércsoport irreducibilis ábrázolásainak bázisfüggvényei szerint:

$$M_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_i c_{\alpha i} \Phi_i(\mathbf{r}) \qquad \text{(II. 3.2)}$$

Az i index itt összevontan jelenti az ábrázolás csillagának egy vektorát, a csillagon belül egy irreducibilis ábrázolást és ezen túl az ábrázolásban a bázisfüggvény sorszámát.

Mivel a mágneses momentum valós, a nem valós ábrázolásoknak a konjugált ábrázolással együtt kell szerepelniök, mégpedig komplex-konjugált együtthatókkal.

A G tércsoport irreducibilis ábrázolásai ismeretében könnyen megkaphatjuk $G \otimes R$ irreducibilis ábrázolásait. Mivel az R csoport két elemet tartalmaz, az E egységelemet és R-et, ezért ennek a csoportnak két egydimenziós ábrázolása van: $E = 1$, $R = 1$, ill. $E = 1$, $R = -1$. G minden T ábrázolásából a $G \otimes R$ csoporthoz két ábrázolást készítettünk, melyek R-rel szemben párosok, ill. páratlanok lesznek. Jelölésük T_g, ill. T_u. A páros ábrázolásra $T_g(h) = T_g(Rh) = T(h)$, a páratlanra $T_u(h) = -T_u(Rh) = T(h)$. Mivel a mágneses momentum páratlan az időtükrözéssel szemben, a (II. 3.2) sorfejtésben csak a páratlan ábrázoláshoz tartozó bázisfüggvények fordulhatnak elő.

További megszorítást is tehetünk a (II. 3.2)-ben előforduló ábrázolásokra. Vannak ugyanis olyan ábrázolások, melyek bázisfüggvényei nem adnak az atomok

helyén zérustól különböző mágneses sűrűséget és így nem alkalmasak lokalizált momentum leírására. *Kovaljev* [15] adott egy feltételt az ilyen ábrázolások kiszűrésére. Annak meghatározására, hogy a tércsoport egy $T^{(k,m)}$ ábrázolása leírhat-e mágneses momentumot egy $\mathfrak{k}$ helyvektorú A atomon, a következőképpen járunk el. Válasszuk ki a kristály $\hat{G}$ pontcsoportjának h elemei közül azokat, melyek a kristályt önmagába viszik át, ha a forgatásokat az illető atomon átmenő tengely körül, a tükrözéseket pedig az atomra illeszkedő síkon végezzük el. A h szimmetriaelemnek megfelelő műveletet az új koordinátarendszerben h'-nek nevezzük, mely a régi koordinátarendszerben

$$h' = \{\mathfrak{k} - h\mathfrak{k}|h\} \tag{II. 3.3}$$

alakban adható meg. A h' szimmetriaműveletek alkotják a $\hat{G}'$ pontcsoportot, mely az elemi cella különböző atomjaira különböző lehet. A *Kovaljev* által megadott feltétel azt mondja ki, hogy a $T^{(k,m)}$ ábrázolás bázisfüggvényei akkor adnak zérus momentumot egy A atom helyén, ha az A atomhoz tartozó $\hat{G}'(A)$ pontcsoport h' elemeire meghatározott $\chi^{(k,m)}(h')$ karakterek a

$$\sum_{\hat{G}'(A)} \chi^{(k,m)}(h') = 0 \tag{II. 3.4}$$

egyenletnek tesznek eleget. Az elemi cella minden atomjára meghatározva a $\hat{G}'$ pontcsoportot és a karaktereket, azok az ábrázolások, melyekre

$$\sum_{\hat{G}'(A)} \chi^{(k,m)}(h') = \sum_{\hat{G}'(B)} \chi^{(k,m)}(h') = \ldots = 0 \tag{II. 3.5}$$

egyáltalán nem adnak mágneses szerkezetet és ezért kihagyhatók a (II. 3.2) sorfejtésből. A tétel bizonyítását és $\chi^{(k,m)}(h')$ meghatározásának módját a függelék 2. és 3. pontjában közöljük.

Nem mágneses fázisátalakulásoknál még két feltétel van, mely korlátozza a (II. 3.2) kifejtésben előforduló irreducibilis ábrázolásokat. Az egyik feltétel az, hogy a sorfejtés c_i együtthatóiból ne lehessen harmadrendű invariánst képezni. Látni fogjuk, hogy a Φ szabadenergiát a c_i együtthatókból felépített invariáns kifejezésekkel adhatjuk meg és itt azt követeljük meg, hogy harmadrendű invariáns ne szerepelhessen, mert jelenléte instabilitáshoz vezetne. Mágneses fázisátalakulásoknál ez a feltétel automatikusan kielégül, mert az R időtükrözés figyelembevétele miatt csak párosrendű invariánsok léteznek.

További korlátozást jelent az a követelmény, hogy a fázisátalakulás során létrejövő szerkezet is legyen kristályszerkezet, vagyis legyen periodikus. Ez az ábrázolásra jellemző $\mathbf{k}$ vektorra jelent megszorítást, hiszen ez adja meg a transzlációs tulajdonságot. A mágneses szerkezetnél erről megint elfeledkezhetünk, hiszen hosszú hullámhosszú csavarszerkezeteknél éppen a szokásos értelemben vett periodicitás szűnik meg. Megemlítjük [8], hogy ha a csavarszerkezetektől eltekintünk, akkor olyan megszorítást kapunk, hogy a $\mathbf{k} = 0$ vektoron kívül csak a paramágneses fázishoz tartozó Brillouin-zóna határán fekvő vektorhoz tartozó ábrázolások írhatnak le mágneses szerkezetet. Ilyenkor a mágneses cella legfeljebb néhányszorosa lehet a kémiai elemi cellának. A legtöbb esetben egy, két vagy három irányban duplázódik meg a cella hosszmérete.

Az alkalmazásoknál, a lehetséges mágneses szerkezetek meghatározásánál a mágneses cella méretét többnyire a mérésből adottnak vesszük és így a transzlációs

tulajdonság alapján ismerjük a szerkezet leírásához szükséges **k** vektort. A feladat a cellán belül a mágneses momentum eloszlásának meghatározása lesz.

A fentiek alapján meghatározva, hogy milyen $T^{(k,m)}$ ábrázolások szerint transzformálódó $\Phi_\mu^{(k,m)}(\mathbf{r})$ függvények fordulhatnak elő $M_\alpha(\mathbf{r})$ kifejtésében, vizsgáljuk tovább $\mathbf{M}(\mathbf{r})$-t. (III. 3.2)-t (II. 3.1)-be beírva

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_{i,\alpha} c_{\alpha i}\, \mathbf{e}_\alpha \Phi_i(\mathbf{r}). \tag{II. 3.6}$$

Egy h szimmetriaműveletet végezve $\mathbf{M}(\mathbf{r})$-en, nemcsak a $\Phi_i(\mathbf{r})$ függvények transzformálódnak, hanem az $\mathbf{e}_\alpha$ axiálvektorok is, mégpedig a $V(h)$ axiálvektor ábrázolás szerint. Az $\mathbf{e}_\alpha \Phi_i$ kifejezés tehát a $V(h)$ axiálvektor ábrázolás és a $T^{(k,m)}(h)$ ábrázolás direkt szorzataként transzformálódik. A $V \otimes T^{(k,m)}$ direkt szorzat ábrázolás általában a G csoportnak reducibilis ábrázolása lehet. Elvégezve a kiredukálást, az $\mathbf{e}_\alpha \Phi_i$ bázisfüggvényekből $\psi_j(\mathbf{r})$ új bázisfüggvényeket nyerhetünk, melyek segítségével a mágneses momentum sűrűség

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_j c_j \psi_j(\mathbf{r}) \tag{II. 3.7}$$

alakban írható. A j index itt az irreducibilis ábrázolásra jellemző **k** és m indexen és a bázisfüggvény sorszámára jellemző μ indexen kívül még egy egyéb indexet is jelölhet összefoglalóan, mert a kiredukálás során ugyanaz az ábrázolás többször is előfordulhat. Ez utóbbi ténynek a kvázi-fázisátalakulás tárgyalásánál lényeges szerepe lesz, most azonban elfeledkezhetünk erről.

A (II. 3.7) kifejezést vizsgálva azt is mondhatjuk, hogy nem a ψ_j függvények transzformálódnak egy irreducibilis ábrázolás szerint, hanem a c_j együtthatók, hiszen $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ transzformációja szempontjából mindegy, hogy ψ_j-t vagy c_j-t transzformáljuk. Ha a ψ_j-k transzformációját megadó egyenlet

$$T(g)\psi_j = \sum_k T_{kj}(g)\psi_k \tag{II. 3.8}$$

volt, akkor c_j-k transzformációja:

$$T(g)c_j = \sum_k T_{jk}(g)\, c_k. \tag{II. 3.9}$$

Ezen előkészítés után rátérhetünk eredeti problémánkra, a fázisátalakulás során kialakuló mágneses szerkezet meghatározására. A gondolatmenet részben hasonló lesz a termodinamikai tulajdonságok vizsgálatánál követett gondolatmenethez. Itt is abból indulunk ki, hogy rögzített nyomás és hőmérséklet esetén a termodinamikai rendszer egyensúlyi állapotában a szabadenergia minimális. Ezt azt jelenti, hogy az $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ mennyiséget úgy kell megválasztanunk, hogy $\Phi = \Phi(p, T, \mathbf{M}(\mathbf{r}))$ minimális legyen. A fázisátalakulási pont közelében $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ kicsi, és feltesszük, hogy Φ sorbafejthető $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ szerint.

$$\Phi(p, T, \mathbf{M}(\mathbf{r})) = \Phi_0(p, T, O) + \Phi_1(p, T, \mathbf{M}(\mathbf{r})) + \Phi_2(p, T, \mathbf{M}(\mathbf{r})) + \ldots, \tag{II. 3.10}$$

ahol Φ_1, Φ_2, ..., $\mathbf{M}(\mathbf{r})$-ben első-, másod-, illetve magasabbrendű kifejezések. Ez azt jelenti, hogy $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ (II. 3.7) sorfejtésének beírásával

$$\Phi_1(p, T, \mathbf{M}(\mathbf{r})) = \sum_j c_j \Phi_1(p, T, \psi_j(\mathbf{r}))$$
$$\Phi_2(p, T, \mathbf{M}(\mathbf{r})) = \sum_{i,j} c_i c_j \Phi_2(p, T, \psi_i(\mathbf{r}), \psi_j(\mathbf{r})) \qquad \text{(II. 3.11)}$$

Mivel a szabadenergia nem függ a koordinátarendszer megválasztásától, ezeknek a kifejezéseknek invariánsoknak kell lenniök a G csoport tetszőleges transzformációja esetén. Φ kifejezésében c-nek csak invariáns kombinációi szerepelhetnek. Amint azt már korábban megjegyeztük, mágneses esetben nincsenek páratlan rendű invariánsok és így a szabadenergia meghatározásához az összes lehetséges másod- és negyedrendű invariáns szükséges. Az átalakulási pont közelében a magasabbrendű invariánsok várhatóan kis járulékot adnak. Φ-t az alábbi alakban írhatjuk fel:

$$\Phi = \Phi_0(p, T) + \sum_i A_i(p, T) f_i^{(2)}(c) + \sum_j B_j(p, T) f_j^{(4)}(c) + \ldots \qquad \text{(II. 3.12)}$$

ahol $f_i^{(2)}(c)$ és $f_j^{(4)}(c)$ a c-kből felépíthető másod- és negyedrendű invariánsok. Minden irreducibilis ábrázoláshoz egy másodrendű invariáns tartozik [8]. Negyedrendű invariáns több van és különböző irreducibilis ábrázolásokhoz tartozó c-k is adhatnak negyedrendű invariánst (két másodrendű invariáns szorzatát vesszük).

A T_c átalakulási hőmérsékleten és alatta $\mathbf{M}(\mathbf{r}) \equiv 0$, vagyis az összes c_j együttható zérus. T_c alatt viszont legalábbis egyes c_j-k nullától különböző értéket vesznek fel. Ezek az értékek akkor felelnek meg a szabadenergia minimumának, ha a paramágneses tartományban az összes $A_i(p, T)$ és $B_j(p, T)$ együttható nem negatív, T alatt viszont valamelyik negatív lesz. Ha az egyik negyedrendű invariáns együtthatójával történne ez meg, akkor T_c alatt egy kis hőmérséklettartományban még $c_j = 0$ adná a szabadenergia maximumát, majd ugrásszerűen venne fel néhány c_j nem zérus értéket. Ilyenkor a mágneses momentum nem változna folytonosan, az átalakulás elsőrendű lenne. Ezért mindig feltételezzük, hogy valamelyik A_i együttható válik negatívvá T_c alatt. Azok a c_j-k vesznek fel véges értéket, melyek emellett az A_i mellett állnak, a többi viszont továbbra is zérus marad, és ezért Φ kifejezéséből elhagyhatók. Minthogy minden irreducibilis ábrázolásból egy másodrendű invariáns képezhető, inekvivalens ábrázolásokból viszont nem képezhető vegyes másodrendű invariáns, az egyes irreducibilis ábrázolások külön tárgyalhatók.

Összefoglalva az elmondottakat, a feladat az, hogy a (II. 3.5) feltétel és a mágneses kristály transzlációs tulajdonsága által megszabott irreducibilis ábrázolásokhoz konstruáljuk meg az összes másod- és negyedrendű invariánst, majd Φ minimalizálásával határozzuk meg értéküket. Az így meghatározott c-ket azután beírva (II. 3.7)-be, megkapjuk a mágneses szerkezetet leíró $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ momentumsűrűséget. Ehhez azonban ismerni kellene a bázisfüggvényeket is. Ezek ismerete hiányában is meg tudjuk határozni az egyes atomokon a mágneses momentum irányát és egymáshoz viszonyított nagyságát. Először is c-k ismeretében (II. 3.7) alapján kiválasztjuk azokat a szimmetriaműveleteket, melyek $\mathbf{M}(\mathbf{r})$-t invariánsul hagyják. Így megkapjuk a kristály mágneses tércsoportját. Ezután a mágneses momentum tény-

leges elhelyezkedését úgy határozhatjuk meg, hogy a cella 1. atomjához $m_\alpha(1)$ határozatlan együtthatókkal

$$\mathbf{m}(1) = m_x(1)\mathbf{e}_x + m_y(1)\mathbf{e}_y + m_z(1)\mathbf{e}_z \qquad \text{(II. 3.13)}$$

momentumokat rendelünk, majd a mágneses tércsoport elemeit hattatjuk ezekre az $\mathbf{m}(1)$-ekre. Megkövetelve, hogy ezek a transzformációk a mágneses momentumsűrűségnek szimmetriatranszformációi legyenek, összefüggéseket kapunk az $m_\alpha(1)$-ek között. Ezek az egyenletek szabják meg a momentumok relatív nagyságát és a kristálytani tengelyekhez képesti irányát.

Röviden szóljunk most még arról a korábban már említett problémáról, hogy milyen $\mathbf{k}$ vektorokkal valósulhat meg mágneses szerkezet és mi a csavarszerkezet kialakulásának feltétele. A (II. 3.12) sorfejtésben az $A_i(p, T)$ együtthatók függenek az ábrázoláshoz tartozó $\mathbf{k}$ vektortól és feltehetően annak folytonos függvényei.

Véges kristály esetén a $\mathbf{k}$ vektorok valójában csak diszkrét értékeket vehetnek fel, de olyan sűrűn helyezkednek el a Brillouin-zónán belül, hogy folytonosnak tekintjük a változást. A_i-t $\mathbf{k}$ függvényeként vizsgálva olyan $\mathbf{k}_0$ vektorral alakulhat ki mágneses szerkezet, melynél A_i lokális minimummal rendelkezik, vagyis A_i-t $\mathbf{k}_0$ környezetében sorbafejtve, a sorfejtésben nincs lineáris tag. Ha ugyanis lenne lineáris tag, akkor kicsit más $\mathbf{k}$ értéknél már hamarabb teljesülhet, hogy A negatívvá válik és megjelenne egy mágneses szerkezet. Ha a $\mathbf{k}_0$ vektor kis-csoportja c_1, c_s, c_n vagy c_{nv}, vagyis a csoportban nincsenek egymást metsző szimmetriaelemek, akkor megjelenhet lineáris tag, és ezért nem alakul ki általában ilyen szimmetriájú vektorokkal mágneses szerkezet. Ez az oka, hogy általában $\mathbf{k} = 0$-val vagy a Brillouin-zóna határán fekvő magas szimmetriájú $\mathbf{k}$ vektorokkal alakul ki mágneses szerkezet. Véletlenszerűen előfordulhat, hogy egy a Brillouin-zóna belsejében levő $\mathbf{k}_0$ vektornál van A_i-nek minimuma és ez csavarszerkezet megjelenésére vezet. Az ilyen $\mathbf{k}_0$ vektorról azonban semmit sem mondhatunk. Dzjalosinszkij [16] mutatott rá arra, hogy bizonyos esetekben a szimmetriamegfontolások segítségével megadható a hosszú hullámhosszú csavarszerkezet létrejöttének magyarázata. Előfordulhat ugyanis olyan speciális helyzet, hogy egy a Brillouin-zóna határán fekvő $\mathbf{k}_0$ vektor közelében A_i sorfejtésében megjelenik ugyan egy lineáris tag, de igen kicsi együtthatóval és ezért A_i minimuma egy a $\mathbf{k}_0$-tól kicsit különböző $\mathbf{k}$ vektornál lesz. Ez egy hosszú hullámhosszú csavarszerkezet kialakulását eredményezi. Ily módon sikerült Dzjalosinszkijnak értelmeznie az MnO_2 csavarszerkezetét.

III. A Landau-elmélet alkalmazása mágneses szerkezetek meghatározására

1. *Mangán-alapú ötvözetek mágneses szerkezete*

A KFKI Szilárdtestfizikai Laboratóriumában néhány éve folyó kutatási téma a mangán-alapú binér és temér ötvözetek mágneses szerkezeteinek és mágneses fázisátalakulásainak vizsgálata [17]. A legtöbb ötvözetben a paramágneses-mágneses fázisok közötti antiferromágneses-antiferromágneses átalakulás is lejátszódik. Az utóbbiak már elsőrendű átalakulások és többnyire a rácsállandó ugrásszerű változásával járnak együtt. A mangánban levő másik fémes komponens koncentrációjának változtatásakor a rácsállandó változásával az átalakulási hőmérséklet változik.

A különböző összetételű rendezett ötvözeteknél más és más mágneses szerkezet valósul meg. Széles hőmérséklettartományban és több koncentrációnál mérve meg lehet határozni a mágneses fázisdiagramot. A neutrondiffrakciós mérésekkel együtt végzett röntgendiffrakciós és mágneses mérések lehetővé tették, hogy egységes képet kapunk a Mn—Pt rendszerről. Első- és másodszomszéd kicserélődési kölcsönhatás feltételezésével az átalakulások is értelmezhetők voltak, legalábbis kvalitative. Ennek a részleteibe itt most nem megyünk be. Az alább közölt számolásainkban ugyanis azt a célt tűztük magunk elé, hogy a neutrondiffrakciós mérések kiértékelésének elősegítésére meghatározzuk a kísérletileg vizsgált rendezett fázisokban a másodrendű fázisátalakulással létrejövő mágneses fázis szerkezetét. Az elsőrendű antiferromágneses-antiferromágneses átalakulásokra az elmélet már nem alkalmazható és ezért ilyen módon a további fázisátalakulások során kialakuló szerkezetekről nem tudunk semmit mondani.

A neutrondiffrakciós mérések kiértékelése úgy történik, hogy, felvéve lehetségesnek vélt momentumeloszlásokat, kiszámolják a szórási hatáskeresztmetszetben szereplő ún. szerkezeti faktorokat, és meghatározzák, hogy milyen típusú reflexiók lépnek fel, és mekkora a relatív intenzitásuk, majd ezt összehasonlítják a neutrondiffrakciós képpel. A Landau-féle elmélet abban nyújthat segítséget, hogy nem vaktában kell elkezdeni lehetségesnek vélt momentumeloszlásokat keresni, hanem a paramágneses fázis szimmetriájának ismeretében meghatározhatjuk azokat a mágneses szerkezeteket, melyek az elmélet szerint lehetséges szerkezetek, és csak ezeket kell összehasonlítani a kísérlettel. A nem egész indexű reflexiók megjelenéséből általában könnyen meghatározható a mágneses és kémiai elemi cella viszonya, vagyis a transzlációs szimmetria és ez már lényegesen egyszerűsíti a számolást, mert ismeretes, hogy milyen **k** vektor szerint transzformálódik transzlációnál a momentumsűrűség.

Az ilyen típusú számolások további előnye, hogy sok esetben a porfelvételből a momentumoknak a kristálytani tengelyekhez viszonyított iránya nem határozható meg kísérletileg, a szimmetria-megfontolások viszont erősen korlátozzák a lehetséges momentumirányt és így az is meghatározható.

Az alábbiakban a mangán és néhány rendezett mangán ötvözet esetén nézzük meg a lehetséges mágneses szerkezeteket.

a) *A γ mangán antiferromágneses szerkezete*

A γ mangánban 660 °K-nél mágneses fázisátalakulás játszódik le, antiferromágneses fázis alakul ki [18]. Ez az átalakulás valószínűleg elsőrendű, s akkor a számolás éppen a mangán esetén nem alkalmazható, de az alábbi vizsgálat általánosabb érvényességű, mint csak a mangán esete, mivel sok rendezetlen, mangánalapú ötvözet is ugyanolyan kristályszerkezetű, mint a tiszta mangán, vagyis lapcentrált köbös kristályszerkezetet alkot. Az itt meghatározott lehetséges momentumeloszlások között kell tehát keresnünk ezen ötvözetek szerkezetét.

A γ mangán lapcentrált köbös kristályszerkezetben kristályosodik, tércsoportja O_h^5. A transzlációs szimmetriát az $\mathbf{a}_1 = (0, a, a)$, $\mathbf{a}_2 = (a, 0, a)$ és $\mathbf{a}_3 = (a, a, 0)$ bázisvektorok határozzák meg (a Bravais-cella élhossza $2a$). Ezen kívül 48 forgatásos és tükrözéses szimmetriaelemmel rendelkezik a tércsoport. Könnyebb hivatkozás kedvéért a függelékben felsoroljuk ezt a 48 elemet.

A csavarszerkezetektől eltekintve a $\mathbf{k} = 0$-hoz tartozó ábrázolások és a Brillouin-zóna határán levő magas szimmetriájú **k** vektorokhoz tartozó ábrázolások jönnek

M.T.A. KÖZPONTI FIZIKAI KÖNYVTÁRA KUTATÓ INTÉZET

számításba a szerkezet leírásánál. Ezek a vektorok a következők [10]:

$$\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = \left(0, 0, \frac{\pi}{a}\right), \quad \mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = \left(\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}\right) \quad \text{és}$$

$$\mathbf{k} = \frac{1}{4}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = \left(\frac{\pi}{a}, 0, \frac{\pi}{2a}\right).$$

A $\mathbf{k} = 0$ esetében a mágneses cella megegyezik a kémiai elemi cellával és ezért az ehhez a vektorhoz tartozó ábrázolások csak ferromágneses szerkezetet írhatnak le. A többi $\mathbf{k}$ vektor olyan szerkezetet ad, melyben a mágneses cella egy vagy több irányban nagyobb, mint a kémiai elemi cella és ezek antiferromágneses szerkezetet adhatnak. A neutrondiffrakciós mérésekből ismert, hogy mangán esetén a mágneses cella nem haladja meg a Bravais-cella méreteit. A felsorolt $\mathbf{k}$ vektorok közül a $\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ vektorhoz tartozó ábrázolások rendelkeznek ilyen transzformációs tulajdonsággal és ezért a továbbiakban elég ezzel foglalkoznunk.

A tércsoportok irreducibilis ábrázolásait Kovaljev [10] könyvében találjuk meg. A $\mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ vektorhoz 10 irreducibilis ábrázolás tartozik, az ezekhez tartozó bázisfüggvényeket kell beírni a mágneses sűrűség (II. 3.2) kifejtésébe. Az irreducibilis ábrázolások közül τ_1 egységábrázolás kivételével a többi eleget tesz a (II. 3.5) feltételnek, vagyis azok nem adnak mágneses momentumot a mangán atomok helyén.

Állítsuk elő mindenekelőtt a $\mathbf{k}$ vektor kis-csoportjához tartozó ábrázolásból a tércsoport egy ábrázolását az (I.1) fejezetben leírt módon. A kis-csoport elemei: h_1, h_2, h_3, h_4, h_{13} és h_{25} és ezeknek az elemeknek a szorzatai, összesen 16 elem. A h_5 és h_9 elem a $\mathbf{k}_1 = \left(0, 0, \frac{\pi}{a}\right)$ vektort a $\mathbf{k}_2 = \left(0, \frac{\pi}{a}, 0\right)$, illetve $\mathbf{k}_3 = \left(\frac{\pi}{a}, 0, 0\right)$ vektorba viszi át, a többi szimmetriaművelet pedig ezeket a vektorokat egymásba viszi, tehát a tércsoport ábrázolásának csillaga ezt a három vektort tartalmazza.

A kis-csoport egységábrázolásának Φ_1 bázisfüggvényéből előállítjuk a

$$\Phi_2 = T(h_5)\Phi_1, \qquad \Phi_3 = T(h_9)\Phi_1 \tag{III. 1.1}$$

függvényeket és ezek alkotják a tércsoport ábrázolásának bázisát. Transzlációs Φ_1, Φ_2, ill. Φ_3 a $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$, ill. $\mathbf{k}_3$ vektor szerint transzformálódik.

Az $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$, $\mathbf{e}_z$ egység axiálvektorokkal megszorozva ezeket a Φ függvényeket, kilenc függvényt kapunk, melyen a tércsoport már reducibilisen ábrázolódik. A kiredukálás során egy három- és egy hatdimenziós ábrázolást kapunk, melyek a kis-csoport τ_3 és τ_9 ábrázolásainak kiterjesztésével kaphatók, vagyis

$$\tau_1 \otimes V = \tau_3 + \tau_9, \quad T^{(1)} \otimes V = T^{(3)} + T^{(9)},$$

ahol V az axiálvektor ábrázolás. A kisábrázolások és a Φ_2 és Φ_3 bázisfüggvényeket

definiáló (III. 1.1) összefüggés ismeretében a tércsoport ábrázolásának mátrixai (I. 1.9) alapján:

$$T^{(3)}(h_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad T^{(3)}(h_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad T^{(3)}(h_3) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$T^{(3)}(h_4) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad T^{(3)}(h_5) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad T^{(3)}(h_9) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$T^{(3)}(h_{13}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad T^{(3)}(h_{25}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(III. 1.2)

$$T^{(9)}(h_1)' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad T^{(9)}(h_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$T^{(9)}(h_3) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad T^{(9)}(h_4) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(III. 1.3)

$$T^{(9)}(h_5) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad T^{(9)}(h_9) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$T^{(9)}(h_{13}) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad T^{(9)}(h_{25}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

A többi szimmetriaelemhez tartozó mátrix ezekből szorzással meghatározható. A kiredukálás során az új bázisfüggvényeket is megkaphatjuk. Könnyű belátni, hogy a fenti transzformációs tulajdonságoknak az alábbi bázisfüggvények tesznek eleget; a háromdimenziós ábrázolásnál

$$\psi_1^{(3)} = \mathbf{e}_z \Phi_1, \quad \psi_2^{(3)} = \mathbf{e}_y \Phi_2, \quad \psi_3^{(3)} = \mathbf{e}_x \Phi_3, \tag{III. 1.4}$$

a hatdimenziós ábrázolásnál pedig

$$\begin{aligned} &\psi_1^{(6)} = \mathbf{e}_x \Phi_1, \quad \psi_2^{(6)} = \mathbf{e}_y \Phi_1, \quad \psi_3^{(6)} = \mathbf{e}_z \Phi_2, \\ &\psi_4^{(6)} = \mathbf{e}_x \Phi_2, \quad \psi_5^{(6)} = \mathbf{e}_y \Phi_3, \quad \psi_6^{(6)} = \mathbf{e}_z \Phi_3. \end{aligned} \tag{III. 1.5}$$

Megjegyezzük, hogy a Kovaljev könyvben szereplő τ_9 mátrix kiterjesztésével más mátrixalakot kapnánk, mely a

$$\begin{aligned} &\psi_1' = (\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y)\Phi_1 \quad \psi_2' = (\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y)\Phi_1 \\ &\psi_3' = (\mathbf{e}_z + i\mathbf{e}_x)\Phi_2 \quad \psi_4' = (\mathbf{e}_z - i\mathbf{e}_x)\Phi_2 \\ &\psi_5' = (\mathbf{e}_z + i\mathbf{e}_z)\Phi_3 \quad \psi_6' = (\mathbf{e}_y - i\mathbf{e}_z)\Phi_2 \end{aligned} \tag{III. 1.6}$$

bázisnak felelne meg. A kettőt egy unitér transzformáció köti össze. Azért használtuk a fenti bázist, mert így közvetlenül látszik az ábrázolási mátrixok valós volta.

(II. 2.7) alapján a mágnesezettség így írható:

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{3} c_i^{(3)} \psi_i^{(3)} + \sum_{j=1}^{6} c_j^{(6)} \psi_j^{(6)}. \tag{III. 1.7}$$

A következő lépésként az ezekből az együtthatókból felépíthető másodrendű és negyedrendű invariánsokat kell meghatároznunk, feltételezve, hogy ezután nem a ψ függvényeket, hanem a c együtthatókat tekintjük transzformálandó mennyiségeknek. A c-k transzformációját megadó mátrixok a fent megadott mátrixok transzponáltjai.

A két irreducibilis ábrázolást egymástól függetlenül vizsgálhatjuk, mert vegyes másodrendű invariáns nem képezhető belőlük. Nézzük először a τ_3 ábrázolást. Másodrendű invariáns csak egy van, mégpedig $(c_1^{(3)})^2 + (c_2^{(3)})^2 + (c_3^{(3)})^2$. Negyedrendű invariánst kettőt készíthetünk:

$$[(c_1^{(3)})^2 + (c_2^{(3)})^2 + (c_3^{(3)})^2]^2, \quad (c_1^{(3)})^4 + (c_2^{(3)})^4 + (c_3^{(3)})^4. \tag{III. 1.8}$$

Az invariánsok megkeresésének egy csoportelméleti módja megtalálható [8]-ban. A hatdimenziós ábrázolás vizsgálatánál egy ennél egyszerűbb módszert mutatunk majd be.

A szabadenergia kifejezése (II. 2.12) alapján így írandó:

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 &+ A[(c_1^{(3)})^2 + (c_2^{(3)})^2 + (c_3^{(3)})^2] + \\ &+ B_1[(c_1^{(3)})^2 + (c_2^{(3)})^2 + (c_3^{(3)})^2]^2 + \\ &+ B_2[(c_1^{(3)})^4 + (c_2^{(3)})^4 + (c_3^{(3)})^4] + \ldots \end{aligned} \tag{III. 1.9}$$

A szabadenergia kifejezését minimalizálva $A<0$, $B_1>0$, $B_2>0$ feltételek esetén, a következő megoldásokat kapjuk (elhagyva az ábrázolásra jellemző felső indexet):

$$\begin{aligned}
&1.\quad c_1 \neq 0, \quad c_2 = c_3 = 0 \quad \text{vagy}\\
&\qquad c_2 \neq 0, \quad c_1 = c_3 = 0 \quad \text{vagy}\\
&\qquad c_3 \neq 0, \quad c_1 = c_2 = 0\\
&2.\quad c_1^2 = c_2^2 \neq 0, \quad c_3 = 0 \quad \text{vagy}\\
&\qquad c_1^2 = c_3^2 \neq 0, \quad c_2 = 0 \quad \text{vagy}\\
&\qquad c_2^2 = c_3^2 \neq 0, \quad c_1 = 0\\
&3.\quad c_1^2 = c_2^2 = c_3^2 \neq 0.
\end{aligned} \tag{III. 1.10}$$

Ez lényegében három különböző típusú megoldást jelent. Az első típusnál

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = c_1\psi_1^{(3)} \quad \text{vagy} \quad \mathbf{M}(\mathbf{r}) = c_2\psi_2^{(3)} \quad \text{vagy} \quad \mathbf{M}(\mathbf{r}) = c_3\psi_3^{(3)}. \tag{III. 1.11}$$

(III. 1.4) beírásával kapjuk, hogy ezek z, x, ill. Y irányú mágneses momentumú szerkezetet adnak. A Φ_1 függvény transzlációs tulajdonságából az is következik, hogy az (x, y) síkban a momentumok paralelek, a z irányban viszont a Bravais-cella félmagasságában levő atomokon a momentum antiparalelen áll. Az z irányú momentumú szerkezetet mutatja az 1a ábra. A köbös szimmetria miatt ilyen szerkezet az x és y irányban is kialakulhat. Ezeket írja le a $c_2\psi_2^{(3)}$ és $c_3\psi_3^{(3)}$ momentumsűrűség. A mágneses kristály szimmetriaműveletei a következők: h_1, Rh_2, Rh_3, h_4, Rh_{13}, h_{25} és ezek szorzatai. A mágneses elemi cella alapvektorai az ábrán láthatók. Az egyik tengely kitüntetett volta miatt, a spin-rács kölcsönhatás következtében, a a cella deformálódhat a szimmetria további csökkenése nélkül és tetragonálissá válhat. A momentumok a tetragonális tengely irányában fekszenek.

A második megoldás-típusnál válasszuk ki a $c = c_2 = c_3 \neq 0$, $c_1 = 0$ esetet. Az ennek megfelelő momentumsűrűség

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = c_2\psi_2^{(3)} + c_3\psi_3^{(3)} = c(\mathbf{e}_y\Phi_2 + \mathbf{e}_x\Phi_3). \tag{III. 1.12}$$

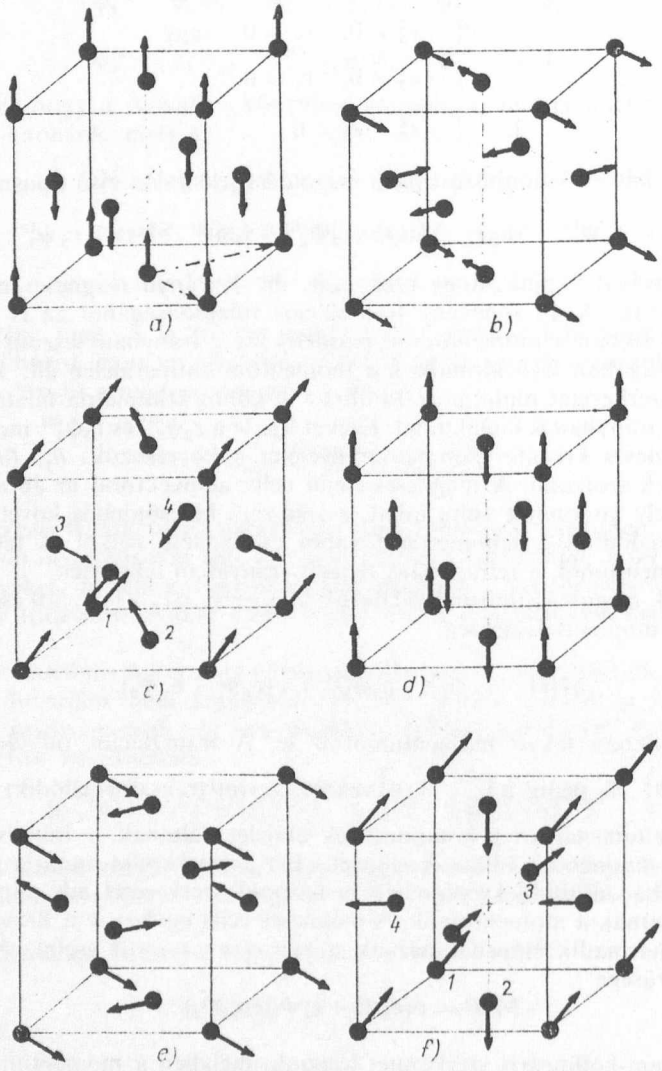
Ez az (x, y) síkban fekvő momentumot ír le. A transzlációs tulajdonság miatt (Φ_2 a $\left(0, \frac{\pi}{a}, 0\right)$, Φ_3 pedig a $\left(\frac{\pi}{a}, 0, 0\right)$ vektor szerint transzformálódik) x irányban a-val történő eltolásnál az x komponensek előjelet váltanak, y irányban haladva pedig az y komponensek váltanak előjelet. Ezt a szerkezetet mutatja az 1b ábra. Ebben a típusban a többi kombináció is hasonló szerkezetet ad, mindig lapátló irányában mutatnak a momentumok. A mágneses cella egybeesik a Bravais-cellával.

Végül a harmadik típusnál nézzük a $c_1 = c_2 = c_3 = c \neq 0$ esetet. A mágneses momentum sűrűsége

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = c(\mathbf{e}_z\Phi_1 + \mathbf{e}_y\Phi_2 + \mathbf{e}_x\Phi_3). \tag{III. 1.13}$$

Ebből olyan nem-kollineáris szerkezetet kapunk, melyben a momentum a térátlók irányába mutat. Az elemi cellában található négy különböző atomon a momentumok [111], [$\bar{1}\bar{1}$1], [$\bar{1}$1$\bar{1}$], ill. [1$\bar{1}\bar{1}$] irányúak (l. 1c ábrát).

A hatdimenziós $T^{(9)}$ ábrázoláshoz tartozó szerkezetek vizsgálatánál is első feladatunk a másod- és negyedrendű invariánsok meghatározása. A másodrendű invariáns itt $c_1^2+c_2^2+c_3^2+c_4^2+c_5^2+c_6^2$. A negyedrendű invariánsok meghatározására az alábbi módszert alkalmaztuk: a c_i együtthatókból előállítottunk egy tetszőleges negyedrendű kombinációt, például $c_1^2c_2c_5$-t és megnéztük, hogy a tércsoport elemei mibe viszik át ezt a kifejezést. Ha egy szimmetriaelem hatására új kombináció jelent meg, akkor ezt hozzáadtuk a kifejezéshez és az így bővített kifejezésre alkalmaztuk a



1. ábra. Lapcentrált köbös kristályban a $\mathbf{k}=(0, 0)$ vektorhoz tartozó megengedett mágneses szerkezetek

szimmetriaelemeket, amíg olyan negyedrendű tagok összegéből álló kifejezést nem kaptunk, mely már invariáns volt minden szimmetriaművelettel szemben. Ezután vettünk egy eddig nem szerepelt másik negyedrendű kifejezést és ezzel is megismételtük a fenti eljárást. Az összes negyedrendű kifejezésen végigmenve így, megkapjuk az összes negyedrendű invariánst. A jelen példában az így kapott invariánsok, alkalmas lineárkombinációkban, a következők:

$$(c_1^2+c_2^2+c_3^2+c_4^2+c_5^2+c_6^2)^2, \quad (c_1^2-c_2^2+c_3^2-c_4^2+c_5^2-c_6^2)^2$$

$$c_1^4+c_2^4+c_3^4+c_4^4+c_5^4+c_6^4, \quad c_1^2c_2^2+c_3^2c_4^2+c_5^2c_6^2. \qquad \text{(III. 1.14)}$$

A (III. 1.3)-ban felírt mátrixok megengednének egyéb invariánsokat is, pl. $c_1^3c_4+$ $+c_2^3c_5+c_3^3c_6+c_4^3c_1+c_5^3c_2+c_6^3c_3$-t, a transzlációval szemben viszont ez a kifejezés nem lenne invariáns. Beírva az invariánsokat a (II. 2.12) kifejezésbe, a minimalizálás után megkapjuk c-k értékeit. Az összes lehetséges szerkezet meghatározása helyett néhány tipikus példát mutatunk be.

A legegyszerűbb megoldástípus az, melynél csak az egyik c vesz fel zérustól különböző értéket. Pl. $c_3 \neq 0$ esetben $\mathbf{M}(\mathbf{r})\Phi = c_3\mathbf{e}_z\Phi_3$. Az (x,z) síkban a momentumok paralelek. Az y irányban haladva ezek a ferromágneses síkok antiferromágnesesen csatolódnak (l. 1d ábrát).

Egy másik szerkezettípust kapunk abból a megoldásból, ha $c_1 = c_5 = c \neq 0$, $c_2 = c_3 = c_4 = c_6 = 0$. A momentumok most is egyforma nagyságúak lesznek, de a szerkezet nem kollineáris. Az 1e ábrán mutatjuk be ezt a szerkezetet.

Végül olyan szerkezetek is lehetségesek, melyekben nem minden mangán atom momentuma azonos nagyságú, sőt az is lehetséges, hogy egyes mangán atomokon nincs irányított momentum. Pl. a $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = c_6 = c \neq 0$ esetben

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = c\,[\mathbf{e}_x(\Phi_1+\Phi_2)+\mathbf{e}_y(\Phi_1+\Phi_3)+\mathbf{e}_z(\Phi_2+\Phi_3)]. \qquad \text{(III. 1.15)}$$

Az ennek megfelelő, az 1f ábrán bemutatott szerkezet olyan, hogy a négy mangán atom momentuma rendre az [111], [00$\bar{1}$], [0$\bar{1}$0] és [$\bar{1}$00] irányba mutat. Az oldallapokon levő atomok momentumai egyenlők és éppen kikompenzálják a csúcson levő atom momentumát.

Ily módon meghatározhatjuk mindazokat az antiferromágneses szerkezeteket, melyek lapcentrált köbös kristályban kialakulhatnak, ha a mágneses cella mérete nem haladja meg a Bravais-celláét. A kísérletek [18] arra utalnak, hogy a γ-mangán mágneses szerkezete ezek közül az 1a ábrán bemutatott szerkezetnek felel meg. Az $\alpha-\gamma$ fázisátalakulás miatt a mérések bizonytalanok.

b) *A* Mn_3Pt *és* Mn_3Rh *mágneses szerkezete*

Mn_3Rh rendezett ötvözetben *Kouvel* és *Kasper* [19] neutrondiffrakciós mérései nem kollineáris antiferromágneses szerkezet jelenlétét mutatták. Mn_3Pt vizsgálatakor *Sidhu* és munkatársai [20] két egymásutáni fázisátalakulást és két különböző antiferromágneses fázis fellépését észlelték, de nem írták le pontosan a két szerkezetet. Ez a körülmény tette indokolttá a $Mn_3(Pt, Rh)$ ötvözetrendszerben lejátszódó fázisátalakulások további kísérleti vizsgálatát [21]. A neutrondiffrakciós mérések kiértékelésének megkönnyítésére meghatároztuk azokat a mágneses szerkezeteket, melyek másodrendű fázisátalakulással létrejöhetnek.

Nem vizsgáljuk az összes lehetőséget, hanem csak azokat, melyek a kísérletből ismert transzlációs tulajdonságoknak eleget tesznek. A mérések szerint Mn_3Rh-ban a mágneses elemi cella egybeesik a kémiai elemi cellával, Mn_3Pt-ben pedig a szuperreflexiók fellépése egy irányban duplázódott mágneses cellára utal.

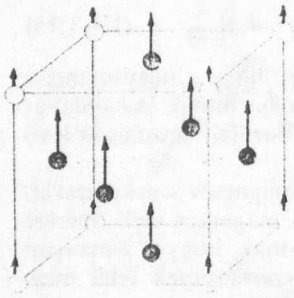
A rendezett Mn_3Pt és Mn_3Rh Cu_3Au típusú köbös kristályszerkezettel rendelkezik, tércsoportja O_h^1 ($Pm\,3m$). A Pt, ill. Rh atomok egy kocka csúcspontjain helyezkednek el, a Mn atomok pedig a lapközepeken.

A fent említett transzlációs tulajdonságokból következik, hogy a mágneses momentum sűrűségének (II. 3.2) kifejtésében csak a $\mathbf{k}=0$-hoz és a $\mathbf{k}=\frac{1}{2}\mathbf{b}_3=\left(0,\,0,\,\frac{\pi}{2a}\right)$-hoz tartozó ábrázolások bázisfüggvényeit kell figyelembe venni.

Vizsgáljuk először a $\mathbf{k}=0$ esetet. Az O_1^h tércsoportban a $\mathbf{k}=0$ vektorhoz 10 ábrázolás tartozik [10], ezek közül azonban csak a τ_1 egydimenziós és τ_3 kétdimenziós ábrázolás ír le mágneses momentumot a mangán atomok helyén, a csúcson levő Rh vagy Pt atomok esetleges momentumát csak τ_1 írhatja le. A τ_1 irreducibilis ábrázolás bázisfüggvényét Φ_1-gyel jelölve az axiálvektorokkal szorzott $\psi_1=\mathbf{e}_x\Phi_1$, $\psi_2=\mathbf{e}_y\Phi_1$ és $\psi_3=\mathbf{e}_z\Phi_1$ hármas egy irreducibilis ábrázolás bázisfüggvényeit adja, mégpedig a τ_5 ábrázolását. (II. 3.7) alapján felírva $\mathbf{M}(\mathbf{r})$-t ezekkel a függvényekkel, meghatározhatjuk a másod- és negyedrendű invariánsokat, melyek:

$$c_1^2+c_2^2+c_3^2,\quad (c_1^2+c_2^2+c_3^2)^2,\quad c_1^4+c_2^4+c_3^4. \tag{III. 1.16}$$

Ezek az invariánsok azonosak a (III. 1.8)-ban kapott invariánsokkal és ezért a minimalizálás eredményeképpen a (III. 1.10)-ben felsorolt megoldástípusokat kapjuk. Az első típusból a $c_3\neq 0$ esetet véve $\mathbf{M}(\mathbf{r})=c\mathbf{e}\Phi_1$ ferromágneses szerkezetet ír le z irányú momentummal. Az Rh atomokon is lehet irányított momentum. Ez a szerkezet látható a 2. ábrán. Az ehhez a megoldástípushoz tartozó másik két esetben x, illetve y irányú momentummal kaptunk ferromágneses szerkezetet.



2. ábra. Cu_3Au típusú kristály lehetséges ferromágneses szerkezete. A momentum [100], [110] vagy [111] irányú lehet

A második megoldástípusnál is (pl. $c_1=c_2=c\neq 0$) ferromágneses szerkezetet kapunk, de a momentumok itt nem az élek, hanem a lapátlók irányába mutatnak. A harmadik megoldástípus pedig az [111] irányú momentummal rendelkező ferromágneses szerkezetet írhat le. Ezekben az esetekben is lehet irányított momentum az Rh atomokon, mégpedig az Mn atomok momentumával paralel vagy antiparalel beállásban és azokétól különböző nagyságú momentummal.

A τ_3 ábrázolást vizsgálva a két bázisfüggvényt jelöljük $\Phi_1^{(3)}$ és $\Phi_2^{(3)}$-nek. Az egység axiálvektorokkal szorozva a kapott hat függvényen a tércsoport reducibilisen ábrázolódik, kiredukálással a τ_4 és τ_5 ábrázolásokat kapjuk. Könnyen belátható, hogy az ezekhez az ábrázolásokhoz tartozó bázisfüggvények a következők: a τ_4 ábrázoláshoz

$$\psi_1^{(4)}=\mathbf{e}_x(\Phi_1^{(3)}-\varepsilon^2\Phi_2^{(3)}),\quad \psi_2^{(4)}=\mathbf{e}_y(\varepsilon^2\Phi_1^{(3)}-\Phi_2^{(3)}),$$
$$\psi_3^{(4)}=\mathbf{e}_z(\varepsilon\Phi_4^{(3)}-\varepsilon\Phi_2^{(3)}). \tag{III. 1.17}$$

a τ_5 ábrázoláshoz pedig

$$\psi_1^{(5)} = \mathbf{e}_x(\Phi_1^{(3)} + \varepsilon^2 \Phi_2^{(3)}), \quad \psi_2^{(5)} = \mathbf{e}_y(\varepsilon^2 \Phi_1^{(3)} + \Phi_2^{(3)})$$

$$\psi_3^{(5)} = \mathbf{e}_z(\varepsilon \Phi_1^{(3)} + \varepsilon \Phi_2^{(3)}), \qquad \text{(III. 1.18)}$$

ahol $\varepsilon = \exp\left(i\frac{2\pi}{3}\right)$. A transzformációs mátrixok alakjából leolvasható a Φ függvénynek az Mn atomok helyén felvett relatív értéke is. 1, 2, ill. 3-mal jelölve a $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$, ill. $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ helyeken ülő Mn atomokat, azt kapjuk, hogy

$$\Phi_1^{(3)}(1) = \Phi_1^{(3)}, \quad \Phi_1^{(3)}(2) = \varepsilon \Phi_1^{(3)}, \quad \Phi_1^{(3)}(3) = \varepsilon^2 \Phi_1^{(3)}(1),$$

$$\Phi_2^{(3)}(1) = \varepsilon \Phi_1^{(3)}(1), \quad \Phi_2^{(3)}(2) = \Phi_1^{(3)}(1), \quad \Phi_2^{(3)}(3) = \varepsilon^2 \Phi_2^{(3)}(1). \qquad \text{(III. 1.19)}$$

Ezeket beírva (III. 1.7) és (III. 1.18) kifejezésébe

$$\psi_1^{(4)}(1) = 0, \quad \psi_1^{(4)}(2) = i\mathbf{e}_x \Phi_1^{(3)}(1), \quad \psi_1^{(4)}(3) = -i\mathbf{e}_x \Phi_1^{(3)}(1),$$

$$\psi_2^{(4)}(1) = -i\mathbf{e}_y \Phi_1^{(3)}(1), \quad \psi_2^{(4)}(2) = 0, \quad \psi_2^{(4)}(3) = i\mathbf{e}_y \Phi_1^{(3)}(1),$$

$$\psi_3^{(4)}(1) = i\mathbf{e}_z \Phi_1^{(3)}(1), \quad \psi_3^{(4)}(2) = -i\mathbf{e}_z \Phi_1^{(3)}(1), \quad \psi_3^{(4)}(3) = 0, \qquad \text{(III. 1.20)}$$

illetve a τ_5 ábrázolásához tartozó bázisfüggvényeknél

$$\psi_1^{(5)}(1) = 2\mathbf{e}_x \Phi_1^{(3)}(1), \quad \psi_1^{(5)}(2) = -\mathbf{e}_x \Phi_1^{(3)}(1), \quad \psi_1^{(5)}(3) = -\mathbf{e}_x \Phi_1^{(3)}(1),$$

$$\psi_2^{(5)}(1) = -\mathbf{e}_y \Phi_1^{(3)}(1), \quad \psi_2^{(5)}(2) = 2\mathbf{e}_y \Phi_1^{(3)}(1), \quad \psi_2^{(5)}(3) = -\mathbf{e}_y \Phi_1^{(3)}(1),$$

$$\psi_3^{(5)}(1) = -\mathbf{e}_z \Phi_1^{(3)}(1), \quad \psi_3^{(5)}(2) = -\mathbf{e}_z \Phi_1^{(3)}(1), \quad \psi_3^{(5)}(3) = 2\mathbf{e}_z \Phi_1^{(3)}(1).$$

(III.1.21)

Mindkét ábrázolásnál a másod- és negyedrendű invariánsok megegyeznek a (III. 1.16), ill. (III. 1.8)-ban felsoroltakkal és ezért a minimalizálás után a (III. 1.10) megoldástípusokat kapjuk. Először a τ_1 ábrázoláshoz tartozó (III. 1.20) bázisfüggvényekkel leírt szerkezetet nézzük. Rögtön megemlítjük, hogy a ródium atomok helyére a (II. 3.4) Kovaljev-féle feltétel teljesül és azért ezeken az atomokon mágneses momentum nincs. Az első típusú megoldásnál a $c_3 \neq 0$ esetet véve (III. 1.20)-ból láthatóan az alap- és fedőlapon levő Mn atom momentuma zérus, az oldallapokon levő Mn atomok momentumai pedig kikompenzálják egymást. Ez a szerkezet látható a 3a ábrán. A második megoldástipusból a $c_1 = c_2 = c \neq 0$ esetet mutatja a 3b ábra. Itt $\mathbf{M}(1) \sim -\mathbf{e}_y$, $\mathbf{M}(2) \sim \mathbf{e}_x$ és $\mathbf{M}(3) \sim -\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y$. Végül a harmadik megoldástípusnál olyan háromszögszerkezetet kapunk, melyben a momentumok a lapátlók irányában fekszenek (l. a 3c ábrát). Az egyes atomokon levő momentumok:

$$\mathbf{M}(1) \sim -\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z, \quad \mathbf{M}(2) \sim \mathbf{e}_x - \mathbf{e}_z, \quad \mathbf{M}(3) \sim -\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y.$$

A τ_5 ábrázoláshoz tartozó (III. 1.21) bázisfüggvények segítségével is megnézhetjük a három típusú megoldáshoz tartozó mágneses szerkezeteket. Ezek a szerkezetek láthatók a 4. ábrán. Itt is adódik egy háromszög szerkezet, de azzal a különbséggel a 3c ábrán mutatott szerkezethez képest, hogy a momentumok itt az (111) síkon belül a $[2\,\bar{1}\,\bar{1}]$, $[\bar{1}\,2\,\bar{1}]$ és $[\bar{1}\,\bar{1}\,2]$ irányba mutatnak.

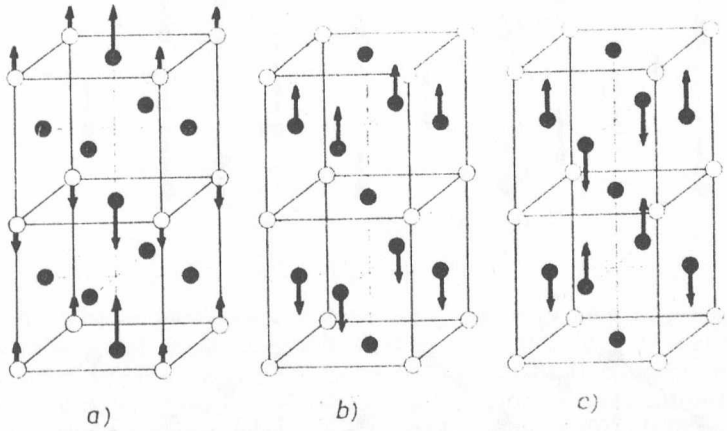
3. ábra. Cu_3Au típusú kristályban a τ_4 ábrázolásához tartozó antiferromágneses szerkezetek

4. ábra. Cu_3Au típusú kristályban a τ_5 ábrázolásához tartozó antiferromágneses szerkezetek

Egy dologról elfeledkeztünk az előzőekben, pedig ez egyes esetekben igen lényeges lehet. Arról ugyanis, hogy a τ_5 ábrázolás kétszer szerepelt, először a τ_1, másodszor a τ_3 ábrázolás bázisfüggvényeinek és az axiálvektoroknak összeszorzásából kapott függvények kiredukálásánál. A két esetet külön vizsgáltuk és így kaptunk ferro-, ill. antiferromágneses szerkezeteket. Valójában azonban a kétszer fellépő τ_5 ábrázolást együttesen kellett volna vizsgálni, figyelembe véve, hogy a két esethez tartozó c együtthatókból vegyes másod-, ill. negyedrendű invariánsok is előállíthatók. A lehetséges szerkezetek szempontjából ez azt jelenti, hogy a τ_5 ábrázolásból nem tisztán ferro-, ill. antiferromágneses szerkezetet kapunk, hanem mindig megjelenik a ferromágneses szerkezetre rárakódva az ugyanolyan típusú megoldáshoz tartozó antiferromágneses szerkezet is és fordítva. A 4c ábrán látható antiferromágneses szerkezettel kapcsolatban pl. ez azt jelenti, hogy az (111) síkban fekvő komponensekkel együtt megjelenhet [111] irányú ferromágneses komponens is. Az ily módon járulékosan megjelenő komponens várhatóan kis amplitúdójú, mert jelenléte anizotrópia erőkkel kapcsolatos [21].

Ha az egyes komponensek nagyságrendi viszonyairól nem akarunk semmit mondani, és csak a kristály mágneses szimmetriája érdekel, akkor elég minden ábrázolást csak egyszer vizsgálni. Ebben az esetben azonban nem alkalmazható a momentum sűrűség meghatározására a fenti módszer, hanem a (II. 3) fejezet végén leírtak szerint kell eljárnunk.

Mn_3Rh mágneses szerkezete a neutrondiffrakciós mérések szerint a 4c ábrán bemutatott szerkezet. A fent említett megfontolások szerint a mágneses szimmetria megengedné, hogy [111] irányú eredő momentum jelenjen meg, a szuszceptibilitásmérések szerint viszont nincs kimutatható nagyságú eredő momentum. Megemlít-



5. ábra. Cu_3Au típusú kristályban egy irányban duplázott cellával kialakuló antiferromágneses szerkezetek

jük, hogy Mn_3Pt-ben is találtak hasonló háromszögszerkezetet, ez azonban elsőrendű fázisátalakulással jön létre.

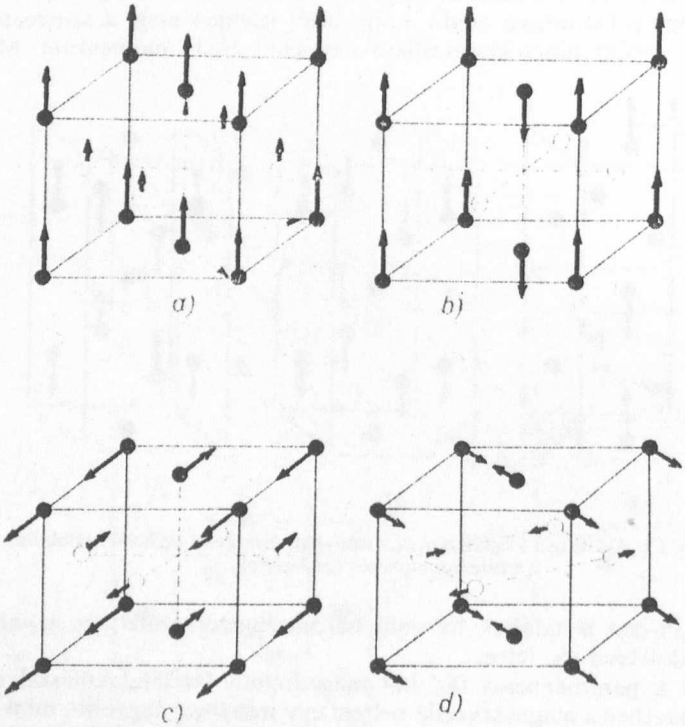
Mn_3Pt-ben a paramágneses fázisból másodrendű fázisátalakulással kialakuló mágneses szerkezetben a mágneses cella mérete egy irányban nagyobb, mint a kémiai elemi cella. Anélkül, hogy a számolás részleteibe itt belemennénk, megjegyezzük,

hogy a lehetséges mágneses szerkezetnek két lényeges vonása van. Az egyik az, hogy egyirányú duplázódás esetén a momentum csak ennek a tengelynek az irányában mutathat, a másik pedig az, hogy vagy csak az alaplapon van momentum, vagy csak az oldallapon, de egyszerre nem jelenhet meg minden Mn atomon mágneses momentum. Az egymás fölötti rétegekben a momentumok antiparalelek. Az alaplapon egyértelmű a momentumok elhelyezkedése, ilyenkor a Pt atomokon is lehet rendezett momentum. Az oldallapokon viszont kétféleképpen lehet a momentumokat elhelyezni. Ezeket a szerkezeteket mutatja az 5. ábra. A kísérleti adatok arra utalnak, hogy a rendezett Mn_3Pt ötvözetben az 5c ábrán látható szerkezet valósul meg.

c) *Az* MnPt *és* MnPd *mágneses szerkezete*

Következő példaként az 50–50%-os összetételű MnPt, illetve az azonos kristályszerkezetű MnPd ötvözetet vizsgáljuk. Ugyancsak CuAuI típusú D_{4h}^1 ($P4/mmm$) tércsoportú kristályszerkezettel rendelkezik még néhány más mangánötvözet is, így megfontolásaink azokra is igazak. Mn Au [22], Mn Ni [23], Mn Rh [24] és Mn Pt [25] esetén már korábbi mérések kimutattak antiferromágneses szerkezetet, a Mn Pd [26] szerkezetét pedig az intézetben vizsgáltuk.

Megint csak egy meghatározott cellával rendelkező mágneses szerkezetet vizsgálunk. A 6. ábrán látható, a primitív tetragonális cellához képest kétszeres térfogatú



6. ábra. CuAuI típusú kristályszerkezetben lehetséges mágneses szerkezetek

cellában indexelhetők a reflexiók, és ezért az ilyen cellájú szerkezeteket keressük. A korábban bemutatott és nagy csoportelméleti apparátust igénylő számolással szemben itt most egy igen egyszerű módszert mutatunk be, ez azonban csak ilyen egyszerű szerkezeteknél jelent könnyítést.

A transzlációs tulajdonságokból következik, hogy vagy minden Mn atom momentuma paralel (l. 6a ábrát), vagy az alaplap közepén levőé antiparalel a csúcsokon levő momentumokhoz képest. A tényleges feladat a momentumoknak a kristálytani tengelyekhez viszonyított helyzetének meghatározása. A csúcson levő atom momentuma legyen $\mathbf{M}=(M_x, M_y, M_z)$. Nézzük meg a tércsoport elemeinek hatását ezekre a momentumkomponensekre:

	h_1	h_2	h_3	h_4	h_{13}	h_{14}	h_{15}	h_{16}	h_{25}
M_x	M_x	M_x	$-M_x$	$-M_x$	M_y	$-M_y$	M_y	M_y	M_x
M_y	M_y	$-M_y$	M_y	$-M_y$	$-M_x$	M_x	$-M_x$	M_x	M_y
M_z	M_z	$-M_z$	$-M_z$	M_z	$-M_z$	M_z	M_z	M_z	M_z

Ha a cellában több atom van, akkor mindegyikre fel kell írnunk a komponensek transzformációs tulajdonságait. Határozzuk meg ezután az ezekből a komponensekből felépíthető másod- és negyedrendű invariánsokat. A jelen példában ezek:

$$M_x^2+M_y^2,\quad M_z^2,\quad (M_x^2+M_y^2)^2,\quad M_x^4+M_y^4,\quad M_z^4,\quad (M_x^2+M_y^2)M_z^2.$$

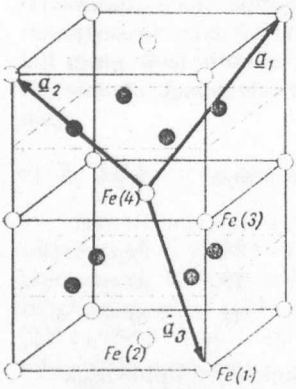
A szabadenergia kifejezését (II. 3.12)-hez hasonlóan írjuk fel, de a c-kből felépített invariánsok helyett ezeket az invariánsokat használjuk, majd az M_z komponensek szerint minimalizálunk azzal a feltétellel, hogy az egyik másodrendű invariáns együtthatója negatív, a többi együttható pozitív. Végül is háromféle megoldást kapunk:

1. $M_z \neq 0, \quad M_x = M_y = 0$
2. $M_x \neq 0, \quad M_x = M_z = 0$ vagy
   $M_y \neq 0, \quad M_x = M_z = 0$
3. $M_x^2 = M_y^2 \neq 0, \quad M_z = 0.$

A momentum tehát a tetragonális tengely irányába, vagy arra merőleges él, vagy lapátló irányába mutat. Ez a háromféle szerkezet látható a 6*b*, *c* és *d* ábrán.

Eddig nem vizsgáltuk azt, hogy vajon lehet-e irányított momentum az oldallap közepeken ülő nem mangán atomokon. A Mn atomok momentumának ismeretében megnézhetjük, hogy lehet-e a Pt, ill Pd atomokhoz olyan momentumirányítást rendelni, mely nem változtatja meg a Mn atomok momentumai által megszabott mágneses szimmetriát. Ha ilyen irányítás lehetséges, mint ahogy a 2. és 3. megoldástípusnál ez a helyzet, akkor a Pt, ill. Pd atomok is rendelkezhetnek irányított momentummal. A nagyságrendi viszonyokról annyit mondhatunk, hogy mivel a Pt atomok helyén az első szomszédoktól származó effektív tér zérus, a távolabbi szomszédok, ill. az anizotrópia effektusok hatása pedig kicsi, a Pt atomokon levő irányított momentum nagysága nagyságrenddel kisebb, mint a Mn atomok momentuma.

A neutrondiffrakciós mérések szerint az MnPt, ill. MnPd mágneses szerkezete a 6*c*, ill. *d* ábrán bemutatott szerkezetek valamelyike. A Mn atomok ülnek a csúcsokon, a Pt, ill. Pd atomok pedig a lapközepeken. A porfelvétel alapján a kétféle momentumirányítás között nem lehet különbséget tenni. Megemlítjük, hogy *Kasper* és *Kouvel* [23] MnNi esetén általánosabb szerkezeteket is vizsgált, mint az itt tárgyaltak, de azok a paramágneses fázisból elsőrendű fázisátalakulással jöhetnének csak létre.



7. ábra. $FeGe_2$ Bravais-cellája a bázisvektorokkal

2. $FeGe_2$ *mágneses szerkezete*

$FeGe_2$ mágneses szerkezetét többen vizsgálták kísérletileg, az eredmények között azonban több ellentmondás akadt. *Yasukochi* és munkatársai [27] gyenge ferromágnességet észleltek, *Pauthenet* [28], valamint *Forsyth* és munkatársai [29] viszont tisztán antiferromágnesesnek találták az $FeGe_2$ mintájukat. A neutrondiffrakciós mérések [30, 31, 32] porfelvétel alapján egyszerű kollineáris antiferromágneses szerkezetre utalnak azonos mágneses és Bravais-cellával. *Forsyth* és munkatársai [29] egykristályon végzett mérései viszont azonos cellájú, de nem kollineáris szerkezetet adtak. Ezen ellentmondások tették szükségessé a másodrendű fázisátalakulással kialakuló szerkezetek meghatározását [33].

$FeGe_2$ térben centrált tetragonális kristályszerkezetű, tércsoportja D_{4h}^{18} (I4/mcm). A Bravais-cellában négy Fe atom van, ezek momentumait jelöljük $\mathbf{M}_1$, $\mathbf{M}_2$, $\mathbf{M}_3$, $\mathbf{M}_4$-gyel. A négy atom elhelyezkedését a 7. ábra mutatja. Az itt nem részletezett egyszerű számolás eredményeként kapjuk, hogy a momentumok egymáshoz képest négyféleképpen helyezkedhetnek el:

1. $\mathbf{M}_1 = \mathbf{M}_2 = \mathbf{M}_3 = \mathbf{M}_4$ ferromágneses, térben centrált tetragonális
2. $\mathbf{M}_1 = -\mathbf{M}_2 = -\mathbf{M}_3 = \mathbf{M}_4$ antiferromágneses, térben centrált tetragonális
3. $\mathbf{M}_1 = -\mathbf{M}_2 = \mathbf{M}_3 = -\mathbf{M}_4$ antiferromágneses, primitív tetragonális
4. $\mathbf{M}_1 = \mathbf{M}_2 = -\mathbf{M}_3 = -\mathbf{M}_1$ antiferromágneses, primitív tetragonális.

Mindegyik szerkezet kollineáris és gyenge ferromágnességet [7] egyik sem enged meg. Az észlelt ferromágneses járulék [27] valószínűleg szennyezésektől származott.

A szimmetriamegfontolások a momentumok irányára is szigorú megkötést adnak. Vagy a [001] irányban, vagy pedig a (001) síkon belül az [100] vagy [110] irányban feküdhet a momentum. Közbenső szögek nincsenek megengedve.

A porfelvételek jó egyezésben vannak a 3. modellel, az egykristályos mérések viszont egyik szerkezettel sem egyeznek. Vagy hibás volt az egykristályos mérés, vagy pedig az észlelt nem-kollineáris szerkezet nem egy másodrendű fázisátalakulással jön létre. További vizsgálatok szükségesek ennek eldöntésére.

IV. Több lépéses mágneses fázisátalakulások

1. *A több lépéses fázisátalakulások elmélete*

A (II. 3.) fejezetben tárgyaltuk a paramágneses fázisból kialakuló mágneses szerkezetek meghatározását. Láttuk, hogy a különböző irreducibilis ábrázolások külön vizsgálhatók. Pontosabban szólva a mágneses fázis szimmetriájának meghatározásához elegendő a (II. 3.7) sorfejtésben minden irreducibilis ábrázolást külön vizsgálni. A (II. 3.2) sorfejtésre már nem igaz ez az állítás. Előfordulhat ugyanis, hogy a különböző α komponensek kifejtésében más és más ábrázolást véve, az $\mathbf{e}_\alpha$ axiálvektorokkal való szorzás után ugyanaz az ábrázolás már kétszer fordul elő. Ezzel a kérdéssel majd a következő fejezetben foglalkozunk. Itt most feltételezzük, hogy továbbra is minden ábrázolás csak egyszer fordul elő.

Írjuk fel a (II. 3.12) szabadenergiakifejezést:

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_i A_i f_i^{(2)}(c) + \sum_j B_j f_j^{(4)}(c) + \dots$$

Minden irreducibilis ábrázoláshoz egy másodrendű invariáns tartozik [8], a negyedrendű invariánsok között vannak vegyes invariánsok is, melyek különböző irreducibilis ábrázolásokhoz tartozó c_i-ket tartalmaznak. A paramágneses fázisból akkor jelenik meg egy mágneses fázis, amikor az egyik másodrendű invariáns együtthatója negatívvá válik. A minimalizálással meghatározott zérustól különböző $c_i^{(1)}$ együtthatók a hőmérséklet függvényei és ezzel együtt az $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ mágneses sűrűség is változik a hőmérséklettel, de oly módon, hogy közben a kristály szimmetriája változatlan marad. A hőmérsékletet tovább csökkentve egy T_{c_2}-nél újabb fázisátalakulás következhet be. Egy új mágneses momentum komponens jelenik meg és ezzel a szimmetria is megváltozik. A jelen tárgyalásban ez annak felel meg, hogy a c_i együtthatók egy újabb $c_i^{(2)}$ sorozata válik zérustól különbözővé. A fázisátalakulás akkor lesz másodrendű, ha T_{c_2}-ben a c_i-k folytonosan változnak. A vegyes negyedrendű invariáns létezése miatt c_i-k egymást befolyásolják, de feltehetjük, hogy $c_i^{(1)}$ változása lassú és ezért konstansnak tekinthető. Ekkor $c_i^{(2)}$-k másodrendű invariánsának együtthatójaként nem egyszerűen egy $A_i(T)$ veendő, hanem a vegyes negyed-, hatod- és magasabb rendű invariánsokból is az $f^{(2)}(c_i^{(2)})$ leválasztásával kapott rész. Ezek összegének kell negatívvá válnia. Eredményül így egy olyan mágneses szerkezetet kapunk, mely két mágneses szerkezet szuperpozíciója, melyek a paramágneses fázisból másodrendű fázisátalakulással külön-külön is kialakulhattak volna. Több lépésben már egészen bonyolult mágneses szerkezetek alakulhatnak ki.

A fenti eljárásnál a magasabb rendű invariánsokat is figyelembe kellett venni, mert T_{c_2} közelében $c_i^{(1)}$ már nem tekinthető kicsinek. Ezt megkerülhetjük az alábbi módon [34]. $\mathbf{M}_I(\mathbf{r}, T)$ $\mathbf{M}_{II}(\mathbf{r}, T)$-vel jelölve T_{c_2} fölött, ill. alatt a mágneses momentum sűrűségét, vizsgáljuk a

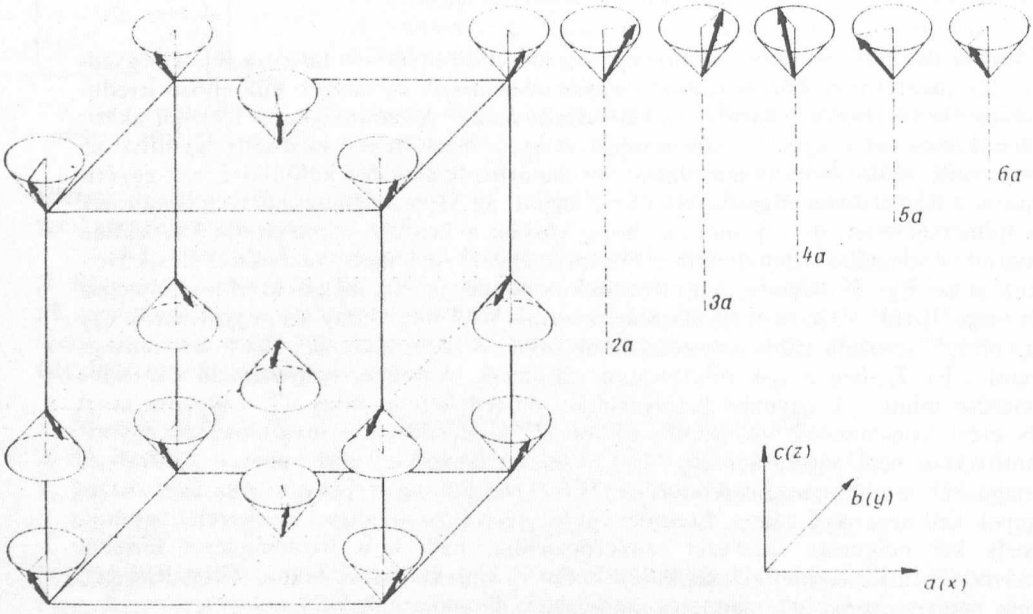
$$\mathbf{M}_d(\mathbf{r}, T) = \begin{cases} \mathbf{M}_{II}(\mathbf{r}, T) - \mathbf{M}_I(\mathbf{r}, T_{c_2}) & \text{ha} \quad T < T_{c_2} \\ 0 & \text{ha} \quad T > T_{c_2} \end{cases} \qquad \text{(IV. 1.1)}$$

függvényt és fejtsük ezt ki (II. 3.2) mintájára. A korábbiakhoz hasonló számolással megkaphatjuk az újonnan megjelenő $\mathbf{M}_d(\mathbf{r})$ mágneses momentumot, mely rárakódik a T_{c_2} fölötti $\mathbf{M}_I(\mathbf{r})$ momentumeloszlásra.

Az új mágneses komponens meghatározásánál ugyanolyan szabadenergia-minimalizálást végzünk, mint a paramágneses—mágneses fázisátalakulásnál, ezért a termodinamikai viselkedést is (II.2)-höz hasonlóan tárgyalhatnánk. Most is igaz lesz, hogy a fázisátalakulás a szuszceptibilitásban szingularitást okoz. A fajhőre ez az elmélet véges ugrást ad, a fluktuációk figyelembevételével viszont a fajhő is szinguláris lesz.

2. *A* $MnSO_4$ *lehetséges mágneses fázisátalakulásai*

G. Will és munkatársai [35] nemrégen közölték az ortorombos $MnSO_4$-en végzett neutrondiffrakciós mérés eredményét. 77 °K-en és 4,2 °K-en mérve 4,2 °K-nél járulékos csúcsokat találtak, melyek alapján kúpos spirálszerkezetet határoztak meg. A Mn atomok momentumának z komponensei a (001) síkban ferromágnesesen csatolódnak, az egymás feletti síkok viszont antiferromágnesesen. Az (x, y) síkbeli



8. ábra. $MnSO_4$ mágnes szerkezete

momentumkomponens viszont cikloidos spirálszerkezetet alkot. A 8. ábra mutatja ezt a szerkezetet. Azt akarjuk most megvizsgálni [34], hogy ez a szerkezet hogyan alakulhat ki, feltéve, hogy minden fázisátalakulás másodrendű.

A $MnSO_4$ bázislapcentrált ortorombos Bravais-cellával rendelkezik, tércsoportja D_{2h}^{17} (C mcm) [36]. A kristály szimmetriaelemei: h_1, h_3, h_{25}, h_{27}, $g_2 = \left\{0\,0\,\frac{1}{2} \middle| h_2\right\}$, $g_4 = \left\{0\,0\,\frac{1}{2} \middle| h_4\right\}$, $g_{26} = g_2 \cdot h_{25}$, $g_{28} = g_4 \cdot h_{25}$.

A z komponens transzlációs szempontból a $\mathbf{k}=0$ vektor szerint transzformálódik, mivel az elemi cella csúcspontjain azonos a momentum z komponense. Az (x,y) síkbeli komponens viszont a $\mathbf{k}=\left(\frac{\pi\mu}{a},0,0\right)$ vektor szerint transzformálódik, (A mérések szerint $\mu\sim 1/6$.) A különböző transzlációs tulajdonságok miatt az ezen $\mathbf{k}$ vektorokhoz tartozó irreducibilis ábrázolásoknak megfelelő c_i-kből nem lehet vegyes másodrendű invariánst felírni. Ebből következik, hogy a két komponens csak egymás után, két különböző fázisátalakulásban jelenhet meg. $MnSO_4$-ben tehát legalább két egymásutáni fázisátalakulás van, ha azok másodrendűek.

Vizsgáljuk meg még az $(x,\ y)$ síkbeli forgó komponenst. A $\mathbf{k}=\left(\frac{\pi\mu}{a},0,0\right)$ vektor csillagába $\mathbf{k}$-n kívül $-\mathbf{k}$ tartozik, a csillaghoz pedig négy irreducibilis ábrázolás:

$$
\begin{array}{c|cccccccc}
 & h_1 & g_2 & h_3 & g_4 & h_{25} & g_{26} & h_{27} & g_{28} \\
T_1 & \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} \\
T_2 & \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix} \\
T_3 & \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix} \\
T_4 & \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix} & \begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}
\end{array}
\qquad \text{(IV. 2.1)}
$$

A (II. 3.4) feltétel alapján meghatározva, csak a T_1 és T_3 ábrázolás bázisfüggvényei írhatnak le mágneses momentumot a Mn atomok helyén. $\Phi_i^{(1)}$, ill. $\Phi_i^{(3)}$-mal jelölve a bázisfüggvényeket

$$\mathbf{M}(\mathbf{r})=\sum_{\alpha}\mathbf{e}_\alpha\left(c_{1\alpha}^{(1)}\Phi_1^{(1)}+c_{2\alpha}^{(1)}\Phi_2^{(1)}+c_{1\alpha}^{(3)}\Phi_1^{(3)}+c_{2\alpha}^{(3)}\Phi_2^{(3)}\right) \qquad \text{(IV. 2.2)}$$

Transzlációnál $\Phi_1^{(i)}$, ill. $\Phi_2^{(i)}$ a $\mathbf{k}$, ill. $-\mathbf{k}$ vektor szerint transzformálódik, ezért $\Phi_1^{(i)}(\mathbf{r})=\Phi_2^{(i)*}(\mathbf{r})$ és $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ valós volta miatt $c_{\alpha 1}^{(i)}=c_{2\alpha}^{(i)*}$. A c-k transzformációs tulajdonságát vizsgálva, azok a T_1 és T_3 ábrázolás, valamint az axiálvektor ábrázolás direkt szorzatával adhatók meg, mégpedig

$$
\begin{aligned}
&c_{1x}^{(1)},\quad c_{2x}^{(1)}\to T_2,\quad c_{1x}^{(3)},\quad c_{2x}^{(3)}\to T_4\\
&c_{1y}^{(1)},\quad c_{2y}^{(1)}\to T_3,\quad c_{1y}^{(3)},\quad c_{2y}^{(3)}\to T_1\\
&c_{1z}^{(1)},\quad c_{2z}^{(1)}\to T_4,\quad c_{1z}^{(3)},\quad c_{2z}^{(3)}\to T_2
\end{aligned}
\qquad \text{(IV. 2.3)}
$$

Láthatóan az x és y komponensek különböző irreducibilis ábrázolás szerint transzformálódnak, vegyes másodrendű invariáns belőlük nem készíthető és ezért egy

másodrendű fázisátalakulásban nem jelenhetnek meg. Ha az x és y irányban az oszcilláló komponensek különböző hőmérsékleten jelennek meg, akkor amplitúdójuk különböző, és a spirálszerkezet általában elliptikus spirál lesz.

Észre kell vennünk, hogy a T_2 és T_4 ábrázolás, mely az x irányú momentumot leírja, z irányú momentumkomponenst is adhat. A szabadenergia a következő alakban írható:

$$\Phi = \Phi_0 + A_1 c_{1x}^{(1)} c_{2x}^{(1)} + A_2 c_{1z}^{(3)} c_{2z}^{(3)} + \frac{1}{2} B_1 (c_{1x}^{(1)} c_{2x}^{(1)})^2 +$$

$$+ \frac{1}{2} B_2 (c_{1z}^{(3)} c_{2z}^{(3)})^2 + \alpha_1 c_{1x}^{(1)} c_{2z}^{(3)} + \alpha_2 c_{1z}^{(3)} c_{2x}^{(1)} + \ldots +$$

$$+ A_3 c_{1x}^{(3)} c_{2x}^{(3)} + A_4 c_{1z}^{(1)} c_{2z}^{(1)} + \frac{1}{2} B_3 (c_{1x}^{(3)} c_{2x}^{(3)})^2 +$$

$$+ \frac{1}{2} B_4 (c_{1z}^{(1)} c_{2z}^{(1)})^2 + \alpha_3 c_{1x}^{(3)} c_{2z}^{(1)} + \alpha_4 c_{1z}^{(1)} c_{2x}^{(3)} + \ldots \qquad \text{(IV. 2.4)}$$

A szabadenergia (IV. 2.4) kifejezése két egymástól független rész összege, különkülön vizsgáljuk azokat. Az első részt véve és bevezetve a $c_{1x}^{(1)} = \eta_x e^{iz}$, $c_{2x}^{(1)} = \eta_x e^{-iz}$, $c_{1z}^{(3)} = \eta_z e^{iz}$, $c_{2z}^{(3)} = \eta_z e^{-iz}$ jelölést

$$\Phi = \Phi_0 + A_1 \eta_x^2 + A_2 \eta_z^2 + \frac{1}{2} B_1 \eta_x^4 + \frac{1}{2} B_2 \eta_z^4 + (\alpha_1 + \alpha_2) \eta_x \eta_z + \ldots \qquad \text{(IV. 2.5)}$$

η_x és η_z szerint minimalizálva

$$\begin{aligned} 2A_1 \eta_x + 2B_1 \eta_x^3 + (\alpha_1 + \alpha_2) \eta_z &= 0 \\ 2A_2 \eta_z + 2B_2 \eta_z^3 + (\alpha_1 + \alpha_2) \eta_x &= 0 \end{aligned} \qquad \text{(IV. 2.6)}$$

A szabadenergia sorfejtésében az egyes tagok nagyságrendi viszonyait, azok kicserélődési vagy anizotrópia jellegét úgy határozhatjuk meg, hogy Φ-t felírjuk a mágneses momentum komponensekkel és a teljes gömbszimmetriát mutatókat nevezzük kicserélődési jellegű tagoknak. Az A_i és B_i együtthatók kicserélődési és anizotrópia kölcsönhatással kapcsolatosak, α_i pedig csak az anizotrópia energiával. Az anizotrópia energia nagyságrendekkel kisebb a kicserélődési energiánál és ezért α/A és α/B sokkal kisebb, mint egy. Iterációval oldva meg (IV. 2.6)-ot, nulladik közelítésben

$$\eta_x = \sqrt{-\frac{A_1}{B_1}}, \quad \eta_z = 0 \quad \text{ha} \quad T < T_c \qquad \text{(IV. 2.7)}$$

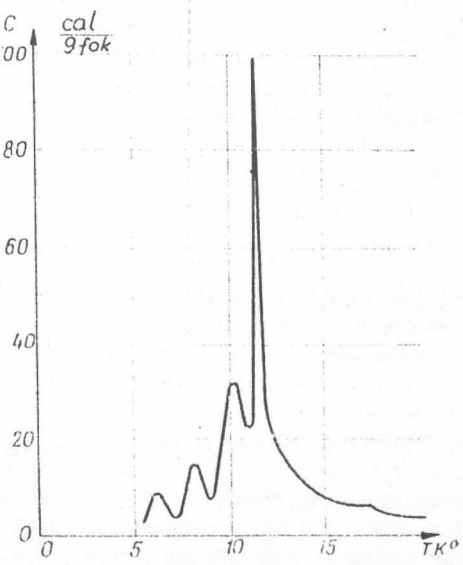
és $A_1(T_c) = 0$. (IV. 2.6) második egyenletéből viszont első közelítésben azt kapjuk, hogy

$$\frac{\eta_z}{\eta_x} = -\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2A_2} \qquad \text{(IV. 2.8)}$$

Az előbb mondottak alapján viszont $\eta_z/\eta_x \ll 1$ és ezért kísérletileg nehéz feladat az ily módon jelentkező z irányú oszcilláló komponens megfigyelése.

A fenti megfontolások végkövetkeztetése az, hogy a [35]-ben leírt mágneses szerkezet másodrendű fázisátalakulásokkal csak három egymásutáni átalakulással jöhet létre. Az (x, y) síkbeli spirálszerkezetnek általában elliptikus spirálnak kell lennie és az oszcilláló x komponenssel együtt a z irányban is meg kell jelennie egy oszcilláló komponensnek, ennek az amplitúdója azonban nagyon kicsi lehet.

Javasoltuk a szerkezet további kísérleti vizsgálatát neutrondiffrakciós módszerekkel, másrészt a fázisátalakulások tényének meghatározását fajhő és szuszceptibilitás méréssel, hiszen a fázisátalakulások ezen mennyiségek hőmérsékletfüggésében anomáliaként jelentkeznek. *Krebs* és munkatársai [37] nemrégen $MnSO_4$-en elvégzett fajhőmérése megerősíteni látszik a fenti szerkezet több lépésben történő kialakulását. A 9. ábrán közölt eredmény szerint a 11,5 °K-en levő Néel-hőmérséklet alatt, de 5 °K fölött a fajhőben három csúcsot észleltek. Ezek közül kettő megfelelhet a fenti fázisátalakulásoknak, a harmadikra viszont még nincs magyarázat. További neutrondiffrakciós mérésekre lenne szükség, hogy meg lehessen határozni az átalakulások sorrendjét is.



9. ábra. $MnSO_4$ fajhőjének hőmérsékletfüggése [37]

V. Kvázi-fázisátalakulás

1. *A kvázi-fázisátalakulás fogalma*

A paramágneses fázisból másodrendű fázisátalakulással létrejövő mágneses szerkezet szimmetriáját vizsgálva megállapítottuk, hogy elengedő a (II. 3.7) kifejtésben minden irreducibilis ábrázolást egyszer figyelembe venni. Valójában az igazolható [8], hogy a (II. 3.2) kifejtésben minden irreducibilis ábrázolás bázisfüggvényeinek egyszer kell előfordulniok. A Φ bázisfüggvényeket az axiálvektorokkal szorozva és ezt a függvényrendszert kiredukálva a ψ függvények már azonos irreducibilis ábrázolás szerint is transzformálódhatnak, amint erre a (III. 1) fejezet b) pontjában láttunk is példát. Ez másképpen azt jelenti, hogy (II. 3.2)-ben a $c_{\alpha i}$ együtthatók egy irreducibilis ábrázolás és az axiálvektor ábrázolás direkt szorzataként transzformálódván, különböző α és i index mellett $c_{\alpha i}$-k azonos transzformációs tulajdonsággal rendelkeznek és így belőlük vegyes másodrendű invariáns is készíthető. Ennek lesz a továbbiakban lényeges szerepe, és egy új típusú mágneses rendeződéshez fog vezetni [38]. Lényeges megjegyezni, hogy ez a mágneses momentum vektor jellegével kapcsolatos és ezért ötvözetrendeződéses fázisátalakulásokra az alábbiak nem vonatkoznak.

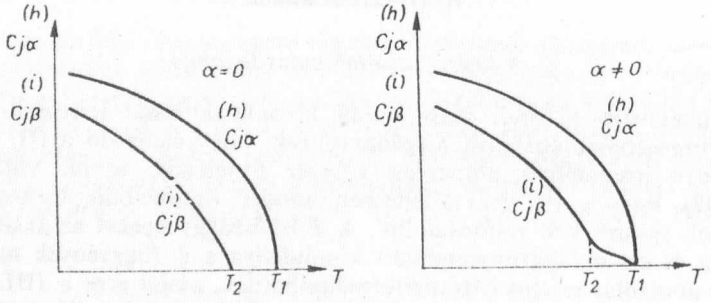
Legyen $c_{j\alpha}^{(h)}$ (II. 3.2)-ben a h irreducibilis ábrázolás j bázisfüggvényéhez tartozó

együttható, $c_{j\beta}^{(i)}$ pedig tartozzon az i irreducibilis ábrázoláshoz $M_\beta(\mathbf{r})$ kifejtésében. Tegyük fel, hogy a vektorindex figyelembevételével ezek a c-k azonos irreducibilis ábrázolás szerint transzformálódnak. Az $f_1^{(2)}(c_{j\alpha}^{(h)})$ és $f_2^{(2)}(c_{j\beta}^{(i)})$ tiszta másodrendű invariánsokon kívül meghatározva az $f^{(2)}(c_{j\alpha}^{(h)}, c_{j\beta}^{(i)})$ vegyes másodrendű invariánst, a szabad energia kifejezése így írható:

$$\Phi = \Phi_0 + A_1 f_1^{(2)}(c_{j\alpha}^{(h)}) + A_2 f_2^{(2)}(c_{j\beta}^{(i)}) + \alpha f^{(2)}(c_{j\alpha}^{(h)}, c_{j\beta}^{(i)}) + \dots \qquad \text{(V. 1.1)}$$

Tegyük fel továbbá, hogy α sokkal kisebb, mint A_1, ill. A_2, vagyis tételezzük fel, hogy a vegyes invariáns által leírt energiajárulék legyen kicsi a kicserélődési kölcsönhatásból származó energiajárulékhoz képest. Ez igaz lesz, ha ez a tag egy relativisztikusan kicsi Dzjalosinszkij—Moriya kölcsönhatásnak, anizotrópia energiának vagy egy igen gyenge kicserélődési kölcsönhatásnak felel meg. Ezekben az esetekben a vegyes invariánst perturbációsan vehetjük figyelembe.

A vegyes invariánst elhagyva, a szabadenergia minimalizálásával kapott egyenletrendszert megoldva, a (IV. 1) fejezetben mondottak szerint két egymásutáni fázisátalakulás játszódhat le T_1, ill. T_2 hőmérsékleten, melyekre igaz, hogy $A_1(T_1)=0$ és $A_2(T_2)=0$ vagy $A_1(T_2)=0$ és $A_2(T_1)=0$. Az első esetet nézve T_1 alatt a $c_{j\alpha}^{(h)}$ együtthatók zérustól különböző értékeket vesznek fel, $c_{j\beta}^{(i)}$ viszont továbbra is zérus. T_2 alatt már $c_{j\beta}^{(i)}$ is véges értéket vesz fel. A kétfajta c együttható különböző mágneses szerkezetet írhat le, pl. két alrácsos kristálynál az egyik az egyik alrácson, míg a másik a második alrácson ad momentumot, esetleg különböző irányú momentumkomponensek megjelenését írják le. Mind a T_1, mind pedig a T_2 hőmérsékleten megjelenik a fajhőben és a szuszceptibilitásban anomália a fázisátalakulás következtében. Vegyük most figyelembe az eddig elhanyagolt gyenge kölcsönhatást. A vegyes tag következtében a $c_{j\alpha}^{(h)}$ együtthatókkal együtt a $c_{j\beta}^{(i)}$ együtthatók is zérustól különböző értéket vesznek fel már T_1 alatt, vagyis már ekkor szuperponált mágneses szerkezet alakul ki. A mágnesezettség két komponensének szimmetriája azonos, ezért jelenhetnek meg egy fázisátalakulás során. Az $\alpha/A \ll 1$ feltétel miatt $c_{j\beta}^{(i)}$ sokkal kisebb



10. ábra. $c_{j\alpha}^{h}$ és $c_{\beta j}^{i}$ hőmérsékletfüggése
a vegyes invariáns figyelembevételével, ill. anélkül

lesz, mint $c_{j\alpha}^{(h)}$. T_2 alatt már nem jelenik meg új mágneses komponens, de érvényét veszti a komponensek nagyságrendi különbségére vonatkozó kijelentés. A 10. ábra mutatja c-k vázlatos hőmérsékletfüggését.

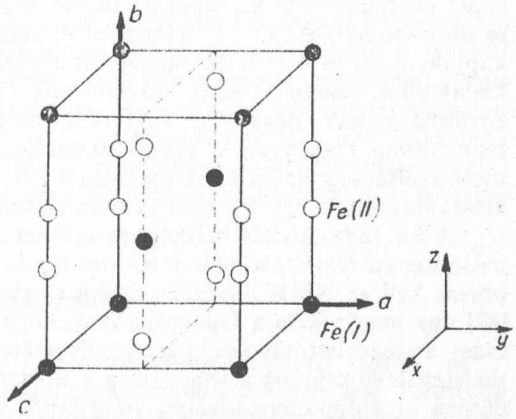
A termodinamikai mennyiségek (fajhő, szuszceptibilitás) pontos vizsgálatára a Landau-elmélet nem alkalmas, ezért itt nem fogunk kvantitatív eredményeket

közölni a T_2 körüli viselkedésre. Kvalitatíve viszont a következőket mondhatjuk. Nulladik közelítésben T_1-nél és T_2-nél másodrendű fázisátalakulás játszódik le, a szuszceptibilitásban és a fajhőben végtelen maximum jelenik meg, mely a mágneses momentum gyors növekedésével és a fluktuációkkal kapcsolatos. A perturbáció figyelembevétele módosítani fogja ezt a képet, de nem túl drasztikusan. Azt várjuk, hogy ha a perturbáló kölcsönhatás nagyon gyönge, akkor T_2-nél továbbra is megmarad a fajhőben és szuszceptibilitásban egy maximum, csak egy kicsit kiszélesedik és nem nő a végtelenbe. A 10. ábrából láthatóan ezek a maximumok a T_2 alatt gyorsan növekedni kezdő mágneses komponens következményei.

A fentiekből következik, hogy a fajhő és szuszceptibilitás hőmérsékletfüggésében akkor is megfigyelhető maximum, amikor nem is játszódik le fázisátalakulás, csak egy már meglevő, de kis mágneses komponens erősebben növekedni kezd. Ezt a jelenséget nevezzük „kvázi-fázisátalakulásnak".

2. *A vivianit szerkezete és fázisátalakulásai*

Forstat és munkatársai [39] a vivianit ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) fajhőjét vizsgálva azt találták, hogy 12,4 °K-nél és 9,6 °K-nél két éles csúcs jelenik meg, 3 °K táján pedig egy igen elkent csúcs. A 4.2 °K-en elvégzett NMR mérésből [40] ismeretes volt, hogy a vivianitban két nem ekvivalens vas-pozíció van és azokon az effektív tér különböző hőmérsékletfüggést mutat. Ezért a két fajhőcsúcsot úgy értelmezték, hogy azok a két alrácson egymás után bekövetkező mágneses rendeződésnek felelnek meg. A továbbiakban a vivianitban lejátszódó fázisátalakulásokat vizsgáljuk.



11. ábra. $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$-ban a két fajta vasatom elhelyezkedése

A vivianit ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) monoklin rendszerben kristályosodik, tércsoportja C_{2h}^3 ($C\,2/m$), szimmetriaelemei h_1, h_4, h_{25} és h_{28}. (A koordinátarendszer y és z tengelyét a kristályban a szokásos választásnak megfelelően a, ill. b-vel jelöljük.) A bázislap-centrált cellában a kétfajta vasatom elhelyezkedését a 11. ábra mutatja. Az NMR mérésekből ismeretes [41], hogy vagy a csúcson és lapközépen elhelyezkedő I. típusú vasionok antiferromágnesesen vannak csatolva és a II. típusú ionpárok is antiferromágnesesen csatolódnak (a páron belül a momentumok párhuzamosak), vagy pedig az (ab) síkon belül a momentumok párhuzamosak, de a c irányban az egymásutáni síkok antiferromágnesesen csatolódnak. Az első esetet fogjuk most részletesebben vizsgálni, a másik esetben is hasonló következtetéseket lehetne egy kvázi-fázisátalakulás lehetőségéről levonni.

A (000), $\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0\right)$, $\pm(0b0)$ és $\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0\right)\pm(0b0)$ pontokban ülő ionok mág-

neses momentumát rendre $S_1, S_2, \ldots, S_6$-tal jelölve a fentiekből következik, hogy $S_1 = -S_2$, $S_3 = S_4 = -S_5 = -S_6$. A már korábban is alkalmazott módszerrel a $c_{\alpha i}$ együtthatók helyett ezek transzformációs tulajdonságait vizsgáljuk. Az NMR mérésekből még az is következik, hogy a momentum az (ac), vagyis (x, y) síkban van, ezért elég ezeket a komponenseket vizsgálni.

	h_1	h_4	h_{25}	h_{28}	
$S_{1,xy}$	1	−1	1	−1	(V. 2.1)
$S_{3,xy}$	1	−1	1	−1	

A szabadenergia kifejezése másodrendig így írható:

$$\begin{aligned}\Phi = \Phi_0 &+ A_1 S_{1x}^2 + A_2 S_{1y}^2 + A_3 S_{1x} S_{1y} + \\ &+ B_1 S_{3x}^2 + B_2 S_{3y}^2 + B_3 S_{3x} S_{3y} + \\ &+ \alpha_1 S_{1x} S_{3x} + \alpha_2 S_{1y} S_{3y} + \alpha_3 S_{1x} S_{3y} + \alpha_4 S_{1y} S_{3x} + \ldots\end{aligned} \tag{V. 2.2}$$

Az első három tag az első alrács atomjai közötti kicserélődési kölcsönhatásnak és anizotrópiának felel meg, a másik három tag a második alrács kicserélődési, anizotrópia energiáját írja le, végül az utolsó négy tag a két alrács közötti kicserélődést és anizotrópiát. Az (V. 1) fejezetben általánosan elmondottakat itt alkalmazva azt kapjuk, hogy a 4,2 °K-en megfigyelt mágneses szerkezet egy fázisátalakulással is kialakulhat, hiszen a vegyes invariánsok létezése miatt már egy másodrendű tag együtthatójának negatívvá válásakor megjelenhet mindkét alrácson mágneses momentum. Ugyancsak a vegyes invariánsok jelenléte miatt viszont lehetőség van kvázi-fázisátalakulásra is. A megfigyelt két fajhőcsúcs tehát egy másodrendű fázisátalakulásnak és egy kvázi-fázisátalakulásnak lehet a következménye [38].

A két fajhőcsúcsot másképpen is lehet értelmezni. Feltehetjük, hogy két valódi másodrendű fázisátalakulás játszódik le, de akkor a mágneses szerkezetnek különböznie kell az NMR mérésben észlelt szerkezettől. *Van den Handel* és munkatársai [42] úgy magyarázta a fajhőcsúcsokat, hogy a magasabb hőmérsékleten levő fajhőcsúcs a rövid hatótávolságú rend fellépésének felel meg, és az alacsonyabb hőmérsékleten levő csúcsok felelnek meg a hosszú hatótávolságú rendnek. Ennek a kérdésnek az eldöntésére további vizsgálatok szükségesek.

Összefoglalás, következtetések

A dolgozatban a másodrendű fázisátalakulások Landau elméletének néhány alkalmazását és általánosítását vizsgáltuk. A paramágneses fázisból másodrendű fázisátalakulással létrejövő mágneses szerkezetek szimmetriájára vonatkozó kikötések segítségével meghatároztuk néhány a KFKI Szilárdtestfizikai Laboratóriumában kísérletileg is vizsgált anyagban a mágneses momentum lehetséges irány szerinti eloszlását. A mangánalapú ötvözeteknél az ilyen típusú számolások segítették a neutron-diffrakciós mérések kiértékelését. A $Fe\,Ge_2$ mágneses szerkezetét vizsgálva megállapítottuk, hogy az egyes méréseknél észlelt „gyenge" ferromágnesség szennye-

zések következtében lépett fel és nincs köze a Dzjalosinszkij—Moriya-féle gyenge ferromágnességhez. Megmutattuk, hogy az egykristály mérésekből kapott nem kollineáris mágneses szerkezet nem jöhet létre a paramágneses fázisból egy másodrendű fázisátalakulással.

Az elméletet több, egymás után bekövetkező másodrendű fázisátalakulás esetére általánosítva megvizsgáltuk, hogy milyen szerkezetek alakulhatnak ki. Olyan szerkezetek szuperponálódhatnak, melyek külön-külön is megjelenhetnének a paramágneses fázisból. Ha lényeges rácsállandó torzulás lép fel, akkor viszont az első fázisátalakulás után alacsonyabb szimmetriával kell ismételni a számolást. A $MnSO_4$ mágneses szerkezetét vizsgálva megállapítottuk, hogy a leírt szerkezet másodrendű fázisátalakulásokkal három egymásutáni lépésben alakulhatott csak ki. Az így kapott szerkezet azonban valamivel általánosabb, mint a mérések alapján leírt. A kúpos spirál szerkezetben az (x, y) síkbeli oszcilláló komponensek különböző amplitúdójúak és ezért elliptikus szerkezetet adnak. A nemrégen elvégzett fajhőmérések alátámasztani látszanak azt az eredményt, hogy a $MnSO_4$-ben több fázisátalakulás játszódik le. További, elsősorban neutrondiffrakciós vizsgálatokra lenne szükség, hogy tisztázni lehessen az egyes fázisok természetét.

Végül felhívtuk a figyelmet arra, hogy mágneses anyagokban, ahol a rendparaméter vektormennyiség, a rendeződésnek egy új fajtája következhet be, melyet kvázi fázisátalakulásnak neveztünk. A fajhő és szuszceptibilitás hőmérsékletfüggésében ez a kvázi fázisátalakulás maximumot eredményez, a rendszer szimmetriájában azonban nem történik változás, csak egy korábban kis értéket felvevő mágneses momentum komponens kezd erősebben növekedni. Példaként a vivianit szerkezetét vizsgáltuk. A vivianit kísérletileg megfigyelt mágneses szerkezete ugyanis egy másodrendű fázisátalakulással is létrejöhet, tehát a fajhő két megfigyelt maximuma közül az egyik valódi, a másik kvázi-fázisátalakulásnak felel meg. Alternatív magyarázat is létezik egy rövid hatótávolságú rend kialakulásától származó fajhőmaximum feltételezésével. Itt is további vizsgálat szükséges, hogy dönteni lehessen a két magyarázat között.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönettel tartozik *Pál Lénárd* akadémiai levelező tagnak, aki a szerző figyelmét a másodrendű fázisátalakulások Landau-elmélete felé fordította és aki állandó érdeklődésével és megjegyzéseivel értékes segítséget nyújtott. Köszönetemet fejezem ki *Zawadowski Alfréd*nak, a fizikai tudományok doktorának, *Hargitai Csaba* és *Krén Emil* tudományos munkatársaknak hasznos tanácsaikért és a velük folytatott diszkussziókért, valamint néhány, kísérleti szempontból érdekes probléma felvetéséért.

IRODALOM

1. *L. Néel*, Ann. de Phys. *17*, 61, 1932.
2. *L. D. Landau*, Sow. Phys. *4*, 675, 1933.
3. *J. M. Luttinger, L. Tisza*, Phys. Rev. *70*, 954, 1946.
4. *D. H. Lyons, T. A. Kaplan*, Phys. Rev. *120*, 1580, 1960.
5. *R. A. Tahir-Kheli, H. B. Callen, H. Jarett*, J. Phys. Chem. Solids *27*, 23, 1966.
6. *L. D. Landau, E. M. Lifshitz*, Statistical Physics, Pergamon Press, London 1958.
7. *J. Dzyaloshinsky*, J. Phys. Chem. Solids *4*, 241, 1958.

8. *G. Ja. Lyubarskii*, The Application of Group Theory in Physics, Pergamon Press, Oxford, 1960.
9. International Tables for *X*-Ray Crystallography, Vol. I., The Kynoch Press, Birmingham, 1952.
10. *O. V. Kovaljev*, Irreducible Representations of the Space Groups, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1965.
11. *L. D. Landau*, Sow. Phys. *11*, 545, 1937.
12. *V. L. Ginzburg*, Fiz. Tverdogo Tela *2*, 2031, 1960.
13. *E. M. Lifshitz*, Zh. Eks. Teor. Fiz. *11*, 255, 269, 1941.
14. *J. E. Dzyaloshinsky*, Zh. Eks. Teor. Fiz. *32*, 1547, 1957. *33*, 1454, 1957.
15. *O. V. Kovaljev*, Fiz .Tverdogo Tela *5*, 3156, 1963.
16. *J. E. Dzyaloshinsky*, Zh. Eks. Teor. Fiz. *46*, 1420, 1964.
17. *E. Krén, G. Kádár, L. Pál, J. Sólyom, T. Tarnóczi*, Phys. Rev. *171*, 574, 1968.
18. *G. E. Bacon, I. W. Dunmur, J. H. Smith, R. Street*, Proc. Roy. Soc. A *241*, 223, 1957.
19. *J. S. Kouvel, J. S. Kasper*, Proc. Int. Conf. on Magnetism, Nottingham, 1964.
20. *S. S. Sidhu, K. D. Anderson, D. D. Zauberis*, Bull. Am. Phys. Soc. *10*, 352, 1965.
21. *E. Krén, G. Kádár, L. Pál, J. Sólyom, P. Szabó*, Phys. Letters, *20*, 331, 1966.
22. *G. E. Bacon*, Proc. Phys. Soc. *79*, 938, 1962.
23. *J. S. Kasper, J. S. Kouvel*, J. Phys. Chem. Solids *11*, 231, 1959.
24. *J. S. Kouvel, C. C. Hartelius, L. M. Osika*, J. Appl. Phys. *34*, 1095, 1963.
25. *A. F. Andersen, A. Kjekshus, R. Mollerud, W. B. Pearson*, Phil. Mag. *11*, 1245, 1965.
26. *E. Krén, J. Sólyom*, Phys. Letters *22*, 273, 1966.
27. *K. Yasukochi, K. Kanematsu, T. Ohoyama*, J. Phys. Soc. Japan *16*, 429, 1961.
28. *G. Airoldi, R. Pauthenet*, C. R. Acad. Sci. Paris, *258*, 3994, 1964.
29. *J. B. Forsyth, C. E. Johanson, P. J. Brown*, Phil. Mag. *10*, 713, 1964.
30. *E. Krén, P. Szabó*, Phys. Letters *11*, 215, 1964.
31. *N. S. Satya Murthy, R. J. Begum, C. S. Somanathan, M. R. L. N. Murthy*, Solid State Comm. *3*, 113, 1965.
32. *E. F. Bertaut, J. Chenavas*, Solid State Comm. 3, 117, 1965.
33. *J. Sólyom, E. Krén*, Solid State Comm. *4*, 255, 1966.
34. *J. Sólyom*, Physica, *32*, 1243, 1966.
35. *G. Will, B. C. Frazer, G. Shirane, D. E. Cox, P. J. Brown*, Phys. Rev. *140*, A 2139, 1965.
36. *G. Will, B. C. Frazer, D. E. Cox*, Acta Cryst. *19*, 854, 1965.
37. *Y. Allain, J. P. Krebs, J. de Gunzbourg*, J. Appl. Phys. *39*, 1124, 1968.
J. P. Krebs, doktori disszertáció, Rapport CEA-R-3495, 1968.
38. *J. Sólyom*, Physica *32*, 2192, 1966.
39. *H. Forstat, N. D. Love, J. McElearney*, Phys. Rev. *139*, A 1246, 1965.
40. *W. Van der Lugt, N. J. Poulis*, Physica *27*, 733, 1961.
41. *W. Van der Lugt*, Acta Cryst. *23*, 935, 1967.
42. *H. C. Meijer, J. Van den Handel, E. Frikkee*, Physica *34*, 475, 1967.

Függelék

1. Bravais-rács típusok

Szingónia	Típus	Bázisvektorok
triklin S_2	primitív Γ_t	tetszőleges
monoklin C_{2h}	primitív Γ_m	$\mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$
	báziscentrált Γ_m^0	$\mathbf{a}_3 - \frac{1}{2}\mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$
ortorombos D_{2h}	primitív Γ_0	$\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1$
	báziscentrált Γ_0^b	$\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_3 - \frac{1}{2}\mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_1$
	tércentrált Γ_0^v	$\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_3 - \frac{1}{2}(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2) \perp \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_1$
	lapcentrált Γ_0^f	$\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_2 - \frac{1}{2}\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_3 - \frac{1}{2}\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_1$
tetragonális D_{4h}	primitív Γ_q	$\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1$, $a_1 = a_2$
	tércentrált Γ_q^v	$\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_3 - \frac{1}{2}(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2) \perp \mathbf{a}_1$, $a_1 = a_2$
romboéderes D_{3d}	primitív Γ_{rh}	$(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) = \frac{2\pi}{3}$, $a_1 = a_2$
		$\mathbf{a}_3 - \frac{1}{2}(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \perp \mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$
hexagonális D_{6h}	primitív Γ_h	$(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2) = \frac{\pi}{3}$, $a_1 = a_2$, $\mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$
köbös O_h	primitív Γ_c	$\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1$, $a_1 = a_2 = a_3$
	lapcentrált Γ_c^f	$\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3-\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3-\mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2-\mathbf{a}_3 \perp$ $\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3-\mathbf{a}_1$, $a_1 = a_2 = a_3$
	tércentrált Γ_c^v	$\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_2+\mathbf{a}$, $a_1 = a_2 = a_3$

2. A Kovaljev-féle feltétel bizonyítása

Válasszuk ki az $M_\alpha(r)$ momentumsűrűségnek azt a részét, mely a $T^{(k,m)}$ irreducibilis ábrázolás $\Phi_i^{(k,m)}$ bázisfüggvényeivel írható le:

$$M_\alpha^{(k,m)}(\mathbf{r}) = \sum_i c_{\alpha i}^{(k,m)} \Phi_i^{(k,m)}(\mathbf{r}) \qquad \text{(F. 2.1)}$$

A $\Phi_i^{(k,m)}$ bázisfüggvények által kifeszített téren az A atomhoz tartozó $\hat{G}'(A)$ pontcsoport is ábrázolható, mégpedig általában már reducibilisen. $M_\alpha^{(k,m)}(\mathbf{r})$-nek az a része, mely a kiredukálás után a $\hat{G}'$ pontcsoport $T_j(h')$ irreducibilis ábrázolása szerint transzformálódik, ismert módon [8] így írható:

$$M_{\alpha j} = \sum_{h'} \chi_j(h')\, T(h')\, M_\alpha^{(k,m)}(\mathbf{r}) = \sum_{h'} \chi_j(h')\, M_\alpha^{(k,m)}[(h')^{-1}\mathbf{r}] \qquad \text{(F. 2.2)}$$

ahol $\chi_j(h')$ a $T_j(h')$ ábrázolásban a h' elem karaktere. Mivel a h' műveleteket úgy választottuk, hogy a β pontban levő A atomot hagyják a helyén, ezért

$$M_{\alpha j}(\beta) = M_\alpha^{(k,m)}(\beta) \sum_{h'} \chi_j(h') \qquad \text{(F. 2.3)}$$

Az ortogonalitási relációból következően az egységábrázolás kivételével minden irreducibilis ábrázolásra $\sum_{h'} \chi(h') = 0$ és ezért csak az egységábrázolást adó altérben van $M_z^{(k,m)}(\beta)$-nak el nem tűnő komponense. Ahhoz tehát, hogy $M_z^{(k,m)}(\beta)$ véges értékű legyen, szükséges, hogy a $T^{(k,m)}$ ábrázolásnak a $\hat{G}'$ pontcsoport $T_j(h')$ ábrázolása szerinti kiredukálásban az egységábrázolás előforduljon. A karakterekre vonatkozó ortogonalitási reláció felhasználásával pedig azt kapjuk, hogy az egységábrázolás csak akkor fordulhat elő, ha

$$\sum_{\hat{G}'(A)} \chi^{(k,m)}(h') \neq 0. \tag{F. 2.4}$$

Az ellenkező esetben, ha ez az összeg zérus, az egységábrázolás nem fordul elő, és az illető rácspontban a $T^{(k,m)}$ ábrázolás bázisfüggvényei zérus momentumot adnak.

3. $\chi^{(k,m)}(h')$ meghatározása

Az ábrázolás csillagának egyik $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}$ vektorát változatlanul hagyó elemek, vagyis a $\mathbf{k}$ vektor kis-csoportja legyen $h_1^{(1)}, h_2^{(1)}, \ldots, h_n^{(1)}$. Az ábrázolás csillagának többi vektora legyen $\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \ldots, \mathbf{k}_m$, a $\mathbf{k}_s$ vektort $\mathbf{k}_1$-ből előállítható transzformáció legyen $h_1^{(s)}$, vagyis $\mathbf{k}_s = h_1^{(s)}\mathbf{k}_1$.

A kis-csoport egy irreducibilis ábrázolásának bázisfüggvényeit jelöljük $\Phi_\mu^{(1)}$-gyel. Az (I.1) fejezetben megmutattuk, hogy ezek segítségével generálni tudjuk a teljes csoportnak egy irreducibilis ábrázolását a következő bázisfüggvényekkel

$$\Phi_\mu^{(s)} = T(g_1^{(s)})\Phi_\mu^{(1)} \quad \text{ahol} \quad g_1^{(s)} = \{\alpha_1^{(s)}|h_1^{(s)}\} \tag{F. 3.1}$$

és $\alpha_1^{(s)}$ a tércsoportban a $h_1^{(s)}$ forgatásos művelethez tartozó transzláció. Az (I. 1) fejezetben leírt módszer szerint felépítve az ábrázolás mátrixait, meghatározzuk az elemek karakterét.

Egy tetszőleges $g = \{\alpha|h\}$ elem hatását akarjuk megnézni a $\Phi_\mu^{(r)}$ bázisfüggvényre. A $\Phi_\mu^{(r)}$ függvény transzlációval szembeni viselkedésére jellemző $\mathbf{k}_r = h_1^{(r)}\mathbf{k}$ vektorhoz keressük meg a $\mathbf{k}_\rho = h\mathbf{k}_r$ vektort és az ehhez tartozó $h_1^{(\rho)}$ elemet. Ekkor $h_f = (h_1^{(\rho)})^{-1} h\, h_1^{(r)}$ $\mathbf{k}$-t önmagába viszi át, vagyis beletartozik $\mathbf{k}$ kis-csoportjába. A tércsoportban a $h_1^{(\rho)}$ és $h_1^{(r)}$ forgatásokhoz tartozó elemek legyenek $g_1^{(\rho)} = \{\alpha_1^{(\rho)}|h_1^{(\rho)}\}$, ill. $g_1^{(r)} = \{\alpha_1^{(r)}|h_1^{(r)}\}$.

A tércsoport elemeinek szorzási szabálya alapján

$$\begin{aligned}(g_1^{(\rho)})^{-1} g g_1^{(r)} &= \{\alpha_1^{(\rho)}|h_1^{(\rho)}\}^{-1}\{\alpha|h\}\{\alpha_1^{(r)}|h_1^{(r)}\} = \\ &= \{-(h_1^{(\rho)})^{-1}\alpha_1^{(\rho)}|(h_1^{(\rho)})^{-1}\}\{\alpha + h\alpha_1^{(r)}|h h_1^{r}\} = \\ &= \{(h_1^{(\rho)})^{-1}(\alpha + h\alpha_1^{(r)} - \alpha_1^{(\rho)})|(h_1^{(\rho)})^{-1} h h_1^{(r)}\}.\end{aligned} \tag{F. 3.2}$$

Hatatva most $T(g)$-t $\Phi_\mu^{(r)}$-re

$$T(g)\Phi_\mu^{(r)} = T(g_1^{(\rho)})\,T[(g_1^{(\rho)})^{-1} g\, g_1^{(r)}]\,T[(g_1^{(r)})^{-1}]\,\Phi_\mu^{(r)} = T(g_1^{(\rho)})T[(g_1^{(\rho)})^{-1} g\, g_1^{(r)})^{-1}]\,\Phi_\mu^{(1)}. \tag{F. 3.3}$$

A kis-csoport irreducibilis ábrázolásait ismerve

$$T[(g_1^{(\rho)})^{-1} g\, g_1^{(r)}]\,\Phi_\mu^{(1)} = \sum_{\mu'} \hat{\tau}_{\mu\mu'}[(h_1^{(\rho)})^{-1} h\, h_1^{(r)}] \cdot e^{-i\mathbf{k}_1 (h_1^{(\rho)})^{-1}(\alpha + h\alpha_1^{(r)} - \alpha_1^{(\rho)})}\Phi_{\mu'}^{(1)}$$

ahol $\hat{\tau}$ a súlyozott ábrázolás mátrixa. Ez az a mennyiség, amely táblázatokban megtalálható (l. [10]). Visszaírva ezt (F.3.3)-ba

$$\begin{aligned}T(g)\Phi_\mu^{(r)} &= \sum_{\mu'} T(g_1^{(\rho)})\,\hat{\tau}_{\mu\mu'}[(h_1^{(\rho)})^{-1} h\, h_1^{(r)}] \cdot e^{-i\mathbf{k}_\rho(\alpha + h\alpha_1^{(r)} - \alpha_1^{(\rho)})}\Phi_{\mu'}^{(1)} = \\ &= \sum_{\mu'} \hat{\tau}_{\mu\mu'}[(h_1^{(\rho)})^{-1} h\, h_1^{(r)}]\, e^{-i\mathbf{k}_\rho(\alpha + h\alpha_1^{(r)} - \alpha_1^{(\rho)})}\Phi_{\mu'}^{(\rho)}.\end{aligned} \tag{F. 3.4}$$

Az (F.3.1)-gyel definiált térben valóban a teljes tércsoport egy ábrázolását kaptuk. A g elem karaktere innen

$$\chi^{(k,m)}(g) = \sum_{p} \hat{\chi}_{\mathbf{k}}^{(m)}[(h_1^{(p)})^{-1} h h_1^{(p)}] e^{-i\mathbf{k}_p(\alpha + h\alpha_1^{(p)} - \alpha_1^{(p)})}, \qquad \text{(F. 3.5)}$$

ahol $\hat{\chi}_{\mathbf{k}}^{(m)}$ a súlyozott ábrázolás karaktere és a szummát olyan $\mathbf{k}_p$ vektorokra kell elvégezni, melyekre $h\,\mathbf{k}_p \equiv \mathbf{k}_p$.

A $h' = \{\beta - h\beta | h\}$ karakterét ily módon meghatározva

$$\chi^{(k,m)}(h') = \sum_{k_p \equiv hk_p} \hat{\chi}_{\mathbf{k}}^{(m)}[(h_1^{(p)})^{-1} h h_1^{(p)}] \cdot e^{i(h^{-1}\mathbf{k}_p - \mathbf{k}_p)(\beta - \alpha_1^{(p)})}. \qquad \text{(F. 3.6)}$$

4. A szimmetriaműveletek jelölése

$h_1 = (x, y, z)$ egységtranszformáció
$h_2 = (x, \bar{y}, \bar{z})$ 180°-os forgatás [100] körül
$h_3 = (\bar{x}, y, \bar{z})$ 180°-os forgatás [010] körül
$h_4 = (\bar{x}, \bar{y}, z)$ 180°-os forgatás [001] körül
$h_5 = (y, z, x)$ 240°-os forgatás [111] körül
$h_6 = (y, \bar{z}, \bar{x})$ 120°-os forgatás [11$\bar{1}$] körül
$h_7 = (\bar{y}, z, \bar{x})$ 120°-os forgatás [$\bar{1}$11] körül
$h_8 = (\bar{y}, \bar{z}, x)$ 120°-os forgatás [1$\bar{1}$1] körül
$h_9 = (z, x, y)$ 120°-os forgatás [111] körül
$h_{10} = (z, \bar{x}, \bar{y})$ 240°-os forgatás [1$\bar{1}$1] körül
$h_{11} = (\bar{z}, x, \bar{y})$ 240°-os forgatás [11$\bar{1}$] körül
$h_{12} = (\bar{z}, \bar{x}, y)$ 240°-os forgatás [$\bar{1}$11] körül
$h_{13} = (\bar{y}, \bar{x}, \bar{z})$ 180°-os forgatás [$\bar{1}$10] körül
$h_{j+12} = h_j \cdot h_{13}$ jobbról szorozzuk h_{13}-mal
$h_{14} = (\bar{y}, x, z)$ 90°-os forgatás [001] körül
$h_{15} = (y, \bar{x}, z)$ 270°-os forgatás [001] körül
$h_{16} = (y, x, \bar{z})$ 180°-os forgatás [110] körül
$h_{17} = (\bar{x}, \bar{z}, \bar{y})$ 180°-os forgatás [0$\bar{1}$1] körül
$h_{18} = (\bar{x}, z, y)$ 180°-os forgatás [011] körül
$h_{19} = (x, \bar{z}, y)$ 90°-os forgatás [100] körül
$h_{20} = (x, z, \bar{y})$ 270°-os forgatás [100] körül
$h_{21} = (\bar{z}, \bar{y}, \bar{x})$ 180°-os forgatás [$\bar{1}$01] körül
$h_{22} = (\bar{z}, y, x)$ 270°-os forgatás [010] körül
$h_{23} = (z, \bar{y}, x)$ 180°-os forgatás [101] körül
$h_{24} = (z, y, \bar{x})$ 90°-os forgatás [010] körül
$h_{25} = (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ az inverzió és $h_{24+k} = h_k \cdot h_{25} = h_{25} \cdot h_k$
$h_{25} = (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ $h_{37} = (y, x, z)$
$h_{26} = (\bar{x}, y, z)$ $h_{38} = (y, \bar{x}, \bar{z})$
$h_{27} = (x, \bar{y}, z)$ $h_{39} = (\bar{y}, x, \bar{z})$
$h_{28} = (x, y, \bar{z})$ $h_{40} = (\bar{y}, \bar{x}, z)$
$h_{29} = (\bar{y}, \bar{z}, \bar{x})$ $h_{41} = (x, z, y)$
$h_{30} = (\bar{y}, z, x)$ $h_{42} = (x, \bar{z}, \bar{y})$
$h_{31} = (y, \bar{z}, x)$ $h_{43} = (\bar{x}, z, \bar{y})$
$h_{32} = (y, z, \bar{x})$ $h_{44} = (\bar{x}, \bar{z}, y)$
$h_{33} = (\bar{z}, \bar{x}, \bar{y})$ $h_{45} = (z, y, x)$
$h_{34} = (\bar{z}, x, y)$ $h_{46} = (z, \bar{y}, \bar{x})$
$h_{35} = (z, \bar{x}, y)$ $h_{47} = (\bar{z}, y, \bar{x})$
$h_{36} = (z, x, \bar{y})$ $h_{48} = (\bar{z}, \bar{y}, x)$

MAGYAR FIZIKAI FOLYÓIRAT XIX/1. 1971.

ION-IMPLANTÁLT SZENNYEZÉSEK SZILÁRD TESTEKBEN

MEZEI FERENC
MTA Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest

A dolgozatban rövid ismertetést adunk az ion-implantáció során lezajló atomi folyamatokról, az ion-implantációs mikroötvözési eljárás fő jellemzőiről, eddigi fontosabb alkalmazási területeiről, valamint az ilyen irányú kutatások jelenlegi helyzetéről.

Bevezetés

Az ion-implantáció olyan kutatási terület, amelyen Magyarországon nem folyik kutatómunka, ugyanakkor sok más országban igen intenzíven művelik. Ez a tény felveti azt a kérdést, hogy hátrányos következményekkel kell-e számolnunk, ha az ilyen irányú kutatásokat nem indítjuk meg, amíg talán nem késő. A jelen dolgozat célja, hogy az eddigi ion-implantációs kutatások rövid áttekintésével igyekezzünk választ találni erre a kérdésre.

Az I. fejezetben az ion-implantációval kapcsolatos jelenségkört tekintjük át, majd a II. fejezetben az ion-implantációs ötvözési technika fő jellemvonásait vizsgáljuk; a III. fejezetben pedig e technika eddig már megvalósított vagy konkrét formában felvetett alkalmazásait soroljuk fel; a IV. fejezetben az ion-implantációs kutatások jelenlegi helyzetéről adunk rövid jellemzést.

I. Nagyenergiájú ionok ütközése szilárd testekbe

Az ion-implantáció tulajdonképpen egy sokat vizsgált jelenségkör kontrolált alkalmazása szilárd halmazállapotú anyagok mikroötvözésére. A szóban forgó jelenségkör: felgyorsított ionok szilárd-testekbe való ütközése és lefékeződése során lezajló folyamatok. Ezeket a problémákat elsősorban az elektromágneses izotópszeparálás kapcsán kezdték vizsgálni főleg az utolsó 10 évben. Maga az ion-implantáció ezekből a kutatásokból nőtt ki és ma már külön, saját speciális problémákkal is rendelkező területnek tekinthető.

Nagy energiákra (2 keV—2 MeV) felgyorsított ionok szilárd testekbe való ütközésének alapvető mechanizmusa az, hogy az ionok egyes atomokkal való ütközések sorozata folyamán lelassulnak, energiájukat átadják az ütközésekben résztvett atomoknak, és végül lefékeződve beépülnek a target anyagába. A behatoló ion által meglökött atomok energiája újabb ütközések sorozatával oszlik el a céltárgy atomjai közt. Egy ion behatolása során tipikusan néhány ezer atom lökődik meg (többségük közvetett ütközések során) annyira, hogy elmozdulásuk a hőmérsékleti rezgések amplitúdóját jelentősen meghaladja. Nyilvánvaló tehát, hogy egy szilárd test ionokkal való bombázásának csak egyik eredménye az ionok behatolása és beépülése a céltárgyba, míg másik következményeként a target szerkezete is jelentősen megváltozik az ionok által érintett tartományban. Ezek a változások a sugár-

zási károsodás, illetve a sputtering (porlasztás) jelenségeként ismeretesek. A következőkben sorban fogjuk vizsgálni ezeket a részfolyamatokat.

A gyors ionok lefékeződése a jelzett energiatartományban döntő módon a rugalmas ütközések útján történik. Az ionok és atomok kölcsönhatásában az alacsonyabb energiáknál az atommagok törzselektronok által árnyékolt Coulomb taszításáé a fő szerep, magasabb energiáknál viszont egyre fontosabbá válnak az ún. elektron-ütközések, amelyek a törzselektronok állapotának megváltoztatásával (kicserélődés, leszakadás) járó folyamatokat jelentik. Az utóbbi 10 évben lefolytatott elméleti és kísérleti kutatások [1] eredményeként jelenleg már kielégítő pontossággal számot lehet adni az ionok ütközésének és lefékeződésének folyamatáról. A vizsgálatok azt mutatják, hogy lényeges különbség van az ionok kristályos és amorf anyagokba való behatolása között. Amorf anyagokban a teljesen rendszertelenül egymást követő ütközések során az ionok zegzugos pályán haladva kezdeti energiájukkal durván arányos átlagos mélységben állnak meg. A behatolás mélysége azonban az egyes ionokra a véletlenszerű ütközések miatt igen különböző lehet, így belőtt ionok mélységeloszlása igen erősen elmosódott az átlagos behatolási mélység körül, amely 100 keV-os ionokra általában 0.1 és 1 μ között van [2]. Kristályos anyagokban a behatolás mélysége még az ionnyaláb irányától is függ. Kis indexű kristálytani irányokban, azaz a kristályrácsban közeli atomok által alkotott atomsorokkal tipikusan 1—2° pontossággal párhuzamosan érkező ionok jelentős része általában egy nagyságrenddel mélyebben hatol a céltárgyba [4], mint a véletlenszerű irányból érkező ionok, amely utóbbiak lefékeződése az amorf anyagokban lezajló folyamathoz hasonlóan megy végbe. Ez az effektus channelling (csatorna-effektus) néven ismert és 1963-ban számológépen szimulált ion-ütközésekben fedezték fel először [3]. A jelenség magyarázata az, hogy azok az ionok, amelyek a kristály felületére az atomsorok között esnek be, súroló ütközések révén benne maradnak a párhuzamos atomsorok által képzett csatornában és így lefékeződésük során nem szenvednek nagy energialeadással járó, szemtől-szembe jellegű ütközéseket.

Ugyanígy lényeges különbség van amorf és kristályos anyagok által elszenvedett sugárzási károsodás között is. Pontosabban ez a jelenség elsősorban kristályos anyagok esetén jelentős, mégpedig a behatoló ionok ütközései során egyes atomok helyükről való kilökése a kristályszerkezet sérülését jelenti, amelyek sok esetben a felületi rétegek amorffá válásához vezethet. A besugárzott anyagokban keletkező kristályhibák fajtáival és viselkedésével igen sokat foglalkoztak, például reaktorok szerkezeti anyagainak kiválasztása céljából is. Az ion-implantáció szempontjából leglényegesebb tulajdonságok a következők [5]: A károsult zóna mélysége valamivel kisebb, mint az ionok behatolási mélysége, akkor is, ha channelling nem lép fel. Így a belőtt ionok jó része viszonylag sértetlen környezetben áll meg, nem is beszélve a csatorna effektus révén anomálisan mélyre hatoló ionokról. A sugárzási károsodás kitemperálása általában olyan, viszonylag alacsony hőmérsékleteken elvégezhető, amelyeken a belőtt ionok diffúziója nem indul meg. A kristályos szerkezet egyik érdekes következménye az, hogy egyes atomsorokban létrejöhetnek olyan fokuszált ütközéssorozatok, amelyek során ionok által egy ütközésben leadott impulzus a meglökött atomról az atomsor mentén tovább adódik, és az eredeti ütközéstől jelentős (akár 50—70 Å-os) távolságban keletkezik valamilyen rácshiba.

A sputtering jelensége azt jelenti, hogy egy-egy nagyenergiájú ion becsapódásakor a céltárgy felületéről, anyagi minőségétől függően, de az adott tartományban energiától lényegében függetlenül, tipikusan 1—10 atom leszakad. A jelenség ma-

gyarázatát abban találták meg, hogy a sorozatos ütközések révén egyes felülethez közel eső atomok elegendően nagy, az anyagból kifelé irányuló sebességre tesznek szert. Kristályos anyagokban fontos szerepet játszanak az említett fókuszált ütközési sorozatok, amelyek révén még a target felületétől mért sok atomtávolságnyi mélységben lezajló ütközések is vezethetnek felületi atom kilökődéséhez. A becsapódó ionok következtében fellépő lokális felmelegedés, az anyag emiatti párolgása viszont általában nem jelentős [6].

II. Ion-implantációs mikroötvözés

A fentiekből látszik, hogy felgyorsított ionokkal való bombázás alkalmas arra, hogy a céltárgy vékony felületi rétegét (0.1—10 μ) a benne lefékeződő ionok révén ötvözzük. Az eljárás elsősorban kis koncentrációjú ötvözők, ún. szennyezések bevitelére alkalmas, mivel nagy koncentráció elérését a sputtering következtében fellépő anyagveszteség általában gátolja, másrészt pedig erősebb besugárzás esetén a sugárzási károsodás oly mértékű lehet, hogy kielégítő kitemperálása mellékhatások nélkül már nem lehetséges. Ion-implantációs mikroötvözési eljárásnál tehát az ötvöző elem kémiai beviteléről és a fizikai mellékhatások (sugárzási károsodás) szerepének minimumra csökkentéséről van szó. Az első implantációs kísérleteket *Russel Ohl* végezte 1951-ben a Bell Telephon Laboratóriumban [7]. Si pontkontaktusok készítéséhez használt ion besugárzást, mai ismereteink szerint azonban ez nem volt tényleges implantáció, mivel a döntő szerepet a sugárzási károsodás játszotta. A mai értelemben vett ion-implantációs eljárásra *W. Shockley* nyújtott be szabadalmat már 1954-ben [8]. A kiterjedt kutatás ezen a területen azonban csak a 60-as években indult meg.

Ellentétben a többi, valamilyen hőmérsékleten egyensúlyi állapot beállítására irányuló folyamatokat (oldás, diffúzió) hasznosító eljárással, az ion-implantációs ötvözési technika fő jellemvonása az, hogy nem egyensúlyi folyamat. Ezért az ion-implantáció gyakorlatilag független a termodinamikai egyensúlyok által megszabott kötöttségektől, lényegében minden anyag minden anyaggal való ötvözésére alkalmas, az egyensúlyi oldódási feltételek által megszabott határoknál sokkal nagyobb koncentrációk esetén is. A nem egyensúlyi jelleg másik fontos következménye, hogy az implantáció körülményei, elsősorban a target hőmérséklete széles határok között változhat, és az egyensúlyi folyamatok szempontjából nézve igen alacsony érték (pl. szobahőmérséklet) lehet. Így az ötvözés közben más eljárásoknál gyakran fellépő nem kívánatos folyamatok (pl. korábban bevitt szennyezések diffúziója, alapanyag bomlása, stb.) elkerülhetők. Ugyancsak lényeges, hogy implantálással geometriailag igen jól definiált és széles határok közt változtatható alakú és profilú ötvözött tartományok hozhatók létre. Az eljárás fontos jellemvonása a tisztaság is; a spektroszkópiai tisztaságú ionnyaláb melletti egyéb szennyezések, pl. olyan felületi védőréteggel távoltarthatók, amelyen a nagyenergiájú ionok viszont könnyen áthatolnak.

Az ion-implantációs ötvözési technika fontos részét képezik azok a módszerek, amelyekkel a bevitt szennyezések koncentrációjának eloszlását és az alapanyag kristályában elfoglalt pozícióját lehet meghatározni. Mivel igen vékony rétegek kis mértékű ötvözéséről van szó, így olyan kis anyagmennyiségeket kell meghatározni (10^{11}—10^{16} atom/cm^2) amelyekre a hagyományos eljárások már nem alkalmazha-

tók. A legfontosabb vizsgálati módszerek technikailag magához az ion-implantációhoz nagyon hasonlók. Általában könnyű ionokból (többnyire protonokból, vagy α-részekből) álló, nagyenergiájú szondázó ionnyalábot bocsátanak a vizsgálandó anyagra, és a behatoló könnyű ionok, valamint az implantációval bevitt atomok valamilyen jellemző kölcsönhatását figyelik (pl. specifikus magreakció, Rutherford-szórás, karakterisztikus röntgensugárzás gerjesztése, stb.). A szondázó ionok behatolásuk során ismert módon lassulnak, ami lehetőséget nyújt annak megállapítására, hogy a kölcsönhatás milyen mélységben következett be. Így az implantált atomok mélységeloszlása is igen jó pontossággal mérhető. Továbbá felhasználva azt a tényt, hogy a szondázó ionok behatolása is történhet a csatorna-effektus révén, megállapítható az is, hogy az implantált szennyezések a szondázó ionok által erősebben átjárt csatornákban, azaz intersticiális helyeken, vagy pedig a szondázó ionok elől jobban takart atomsorokban, azaz szubsztitúciós helyeken vannak-e. Ezek az analizáló eljárások igen sok változatban ismeretesek, és az utóbbi 2—3 évben olyan fejlettségre tettek szert, hogy az implantált ionok elhelyezkedésére vonatkozó minden lényeges információ megszervezésére módot nyújtanak [9].

Még egyszer hangsúlyoznunk kell, hogy az ion-implantációs ötvözési eljárás felsorolt nagy előnyei mellett, a sugárzási károsodás igen lényeges hátrányt jelent, amelynek zavaró hatását és kiküszöbölésének módját minden esetben meg kell vizsgálni és amely az implantáció alkalmazhatóságánál az egyetlen komoly korlátozó tényezőt jelenti. Látni fogjuk, hogy sok esetben ez a tényező sem okoz problémát.

III. Az ion-implantáció alkalmazási területei

Ebben a fejezetben azokat a konkrét, már megvalósított vagy közvetlen megvalósítás előtt álló kísérleteket soroljuk fel, amelyekben az ion-implantációt mint mikroötvözési eljárást alkalmazzák. A legfontosabb ezek közül a félvezetők ötvözése, amely területen az ion-implantációt számos eszköz készítésénél használták sikerrel, és ezek közül sokat ipari méretekben állítottak és állítanak elő. Figyelemmel kell azonban lenni arra, hogy intenzív kutatások tulajdonképpen csak 2—3 éve folynak különböző anyagok ion-implantációs ötvözési módszereinek kidolgozására, így az eddigi sikeres alkalmazások minden valószínűség szerint csak a kezdeti lépéseket jelentik, és már a közeljövőben számos új lehetőség kidolgozására kerül sor.

Félvezető nukleáris detektorok voltak az ion-implantációval előállított első eszközök (1962), jelenleg ezzel a módszerrel lehet a legjobb minőségű detektorokat készíteni egész vékony felületi átmeneti réteg létrehozásával [10].

Si-napelemeket készítettek ipari méretekben B és P implantálásával [11]. MOS tranzisztoros integrált áramkörök előállításánál az ion-implantációs technikával élesebb elektróda-kontúrokat értek el, ezáltal a szórt kapacitásokat csökkenteni lehetett és a hagyományosnál mintegy kétszer nagyobb határfrekvenciájú áramköröket lehetett előállítani. Ugyancsak kedvezően alkalmazható az implantáció félvezető mikrohullám-generátorok előállításánál. Ezek az eszközök Si alapanyagon, B implantálásával készülnek [12].

Sok esetben bizonyos ötvözők nagyobb koncentrációban való bevitelét eddig csak ion-implantációval sikerült megoldani. Ilyen példák a Si Na-mal való szennyezése, GaAs-be Zn bevitele elektrolumineszcens félvezető előállítására, és egyéb nehezen ötvözhető anyagok szennyezése (gyémánt, SiC, CdS, CdTe). Általában a ve-

gyület típusú félvezetők ötvözésének ma még megoldatlan problémája talán implantációval megoldható lesz, amely számos új típusú félvezető eszközök előállítását teszi majd lehetővé (pl. elektrolumineszcens világító testek) [13].

Az ötvözés geometriájának jó kontrolálhatóságát használják ki a speciális, előírt szennyező eloszlással megvalósítható feszültségfüggő kapacitású diódák előállításánál és számológép által vezérelt fokuszált ionnyalábbal történő maszkolás nélküli integrált áramkör készítésénél [14].

Üvegek törésmutatóját implantálással befolyásolni lehet, így felületükön fényvezető szálakat lehet kialakítani [15].

A sputtering jelenséget marási eljárásként több esetben alkalmazták sikerrel [16].

Fémek felülete vagy vékony fém filmek jól ötvözhetők implantálással. Így oxid és nitrid rétegeket állítottak elő, amelyeknek a korrózióvédelemben lehet szerepük, szupravezető ötvözeteket készítettek és a módszert vékony mágneses rétegek tulajdonságainak alakítására is igyekeznek felhasználni [17].

Végül, de nem utolsó sorban meg kell említeni a tudományos alapkutatás céljaira készítendő modellanyagok előállítását. Például a precipitáció vizsgálatánál, egyes elméleti szempontból fontos, de hagyományos úton előállíthatatlan mágneses ötvözetek tanulmányozásánál használtak már eddig is ion-implantációt [18]. Az ilyen jellegű alkalmazások számának ugrásszerű növekedésére lehet szintén számítani, ahogy az eljárás részletei egyre tisztázódnak, kontrolálhatósága javul.

IV. Az ion-implantációs kutatások helyzete

A nagyenergiájú ionok és szilárd testek kölcsönhatásának vizsgálata különös intenzitással az 1950-es évek végétől folyt. Ebben a munkában a vezető szerepet az USA, Nagy-Britannia és Dánia játszotta és fontos, elsősorban elméleti eredmények születtek a Szovjetunióban is. E kutatásokból indultak ki a közvetlenül ion-implantációval foglalkozó vizsgálatok, és 1967—68 óta ezek önálló kutatási területnek tekinthetők.

Az ion-implantáció jelenleg a közepesen költséges kutatási területek közé tartozik. Az implantáló berendezésnek minimális 100 keV energiára felgyorsított és tömeg szerint szeparált ionokból kell minimálisan 10 μA áramot produkálnia az ultranagyvákuum rendszerben elhelyezett céltárgy felületén. A fő technikai problémát a kielégítő nagyságú ion-áramot adó ionforrások jelentették, azonban ma már kereskedelmi forgalomban kaphatók minden igényt kielégítő ionforrások. Ugyancsak kereskedelmi forgalomban beszerezhetők teljes implantáló berendezések, amelyek jelenlegi világpiaci ára 30 000 és 100 000 dollár közt változik, teljesítménytől függően. Az említett könnyűion szondás vizsgálatok elvégzésére szükséges kisebb teljesítményű, tipikusan 2 MV-os gyorsító berendezés felszerelése jóval költségesebb, mintegy 200 000—300 000 dollárt tesz ki. Fontos tény azonban, hogy az ion-implantációval kapcsolatos műszaki, instrumentális problémák ma már a nukleáris technika egyszerű rutinfeladatait jelentik csupán, mégha a szilárd testek kutatásában szokatlan és a viszonylag költséges módszerekkel állunk is szembe.

A kifejezetten ion-implantációval foglalkozó laboratóriumok gyors ütemben való kialakítása és felszerelése világszerte 1967 körül indult meg és mindmáig fokozódó ütemben halad, párhuzamosan a kutatások körének kiterjedésével. Ebben a

munkában az USA és Nagy-Britannia jelentős előnyre tett szert a többi országgal szemben. Az ion-implantáció eddigi legjelentősebb ipari alkalmazását két amerikai cég valósította meg, amelyek 1970 elején negyedik generációs számológépekhez készített logikai integrált áramköröket hoztak forgalomba. Ugrásszerűen fejlődtek az utóbbi két évben az ilyen irányú kutatások Japánban is, a kormány 2 millió dolláros támogatásával, és ezek eredményeként ez évben számológép által vezérelt ion-implantációs nagyüzemi tranzisztorgyártást indítottak meg. A szocialista országok közül Szovjetunióban történtek jelentős erőfeszítések az implantáció lehetőségeinek kiaknázására, így pl. sikeres kísérleteket végeztek nagyfrekvenciás tranzisztorok előállítására [19].

A következő táblázatban összefoglaljuk az ion-implantációs kutatások helyzetét jellemző fő adatokat:

Kutatóhelyek száma (1969. június)		94
Kutatóhelyek száma a szocialista országokban (1970)		14
Évi ráfordítások összege (1969)	kb.	5 millió $
Kutatók száma: (1969)	kb.	500 fő
Ráfordítások növekedési üteme (1967-től 1969-ig)	évi	80—100%
Közvetlen szilárdtestfizikával kapcsolatos kutatások részaránya (1969)		30—40%

Összefoglalás

Az ion-implantáció mechanizmusának és eddigi alkalmazási területeinek áttekintése azt a következtetést sugallja, hogy ez a mikroötvözési eljárás, elsősorban a félvezető technológiában, jelentős szerepet fog játszani a jövőben. Ezt alátámasztja az a tény is, hogy igen sok országban folyik igen intenzív munka ezen a területen. Az ion-implantációs kutatások hazai megindítása a fentiek alapján is szükségesnek látszik. A KFKI-ban, ahol a potenciális feltételek a rendelkezésre álló nukleáris technikai tapasztalatok révén leginkább adottak, néhány hónapja megindult a konkrét előkészítő munka. Ez az új technikai lehetőség várhatóan Magyarországon is számos kutatási területen kedvező hatású lesz, különös tekintettel az ipari-technológiai kutatásokra.

IRODALOM

1. *J. Lindhard e. a.* Phys. Rev. *124*, 128, 1961.
J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Schitt, Kgl. Danske Vid. Selsk. Matt.-Fys. Medd. *33*, No. 14, 1963.
J. Lindhard, Kgl. Danske Vid. Selsk. Matt.-Fys. Medd. *28*, No. 8, 1964.
H. Bichsel, Handb. Phys. New York, McGraw-Hill, 1963.
O. B. Firszov, ZsETF, *36*, 1517, 1959.
J. A. Tyeplova e. a., ZsETF, *42*, 44, 1962.
T. Andersen, e. a., Can. J. Phys. *46*, 483, 1968.
J. F. Gibbons, Proc. IEEE. *56*, 295, 1968.
J. H. Omrod e. a., Can. J. Phys. *43*, 275, 1965.
J. B. Sanders, Can. J. Phys. *46*, 455, 1968.
I. Cheshire e. a., Phys. Lett. *27A*, 304, 1968.
P. Hvelplund e. a., Phys. Rev. *165*, 1624, 1968.
2. *B. Domeij,* Can. J. Phys. *42*, 1624, 1964.
P. H. Barker e. a., Proc. Phys. Soc. *86*, 379, 1965.
P. Jaspersgard, J. A. Davies, Can. J. Phys. *45*, 2983, 1967.

3. *M. T. Robinson, O. S. Oen,* Phys. Rev. *132,* 2385, 1963.
4. *G. R. Piercy e. a.,* Phys. Rev. Lett. *10,* 399, 1963.
M. M. Bredov e. a., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, *113,* 795, 1957.
J. Lindhard, Kgl. Danske Vid. Selsk. Matt.-Fys. Medd. *34,* No. 14, 1965.
G. Dearnaley e. a., Can. J. Phys. *46,* 587, 1968.
F. H. Eisen, Can. J. Phys. *46,* 561, 1968.
5. *G. H. Kinchin e. a.,* Rep. Prog. Phys. *18,* 1, 1955.
R. S. Nelson, D. J. Mazey, Can. J. Phys. *46,* 689, 1968.
M. W. Thompson, Interaction of Radiation with Solids, Ed. R. Strumanee. a. Amsterdam: North-Holland, 1964.
A. Seeger, Radiation Damage in Solids, *1,* 101, 1962.
P. Sigmund, J. B. Sanders, Proc. Conf. on. Appl. of Ion Bombardment in Semiconductor Technology, Grenoble, 1967.
P. A. Thackery, R. S. Nelson, Phyl. Mag. *19,* 169, 1969.
H. J. Matzke, Can. J. Phys. *46,* 621, 1968.
D. J. Mazey e. a., Phil. Mag. *17,* 1145, 1968.
G. D. Watkins, Proc. Conf. on Effects of Radiation on Semiconductors, Toulouse, 1967.
P. Glotin, Can. J. Phys. *46,* 705, 1968.
J. W. Mayer e. a., Can. J. Phys., *46,* 663, 1968.
E. V. Kornelson e. a., Can. J. Phys. *46,* 613, 1968.
6. *O. Almén, G. Bruce,* Nucl. Instr. Meth. *11,* 257, 259, 1961.
E. Foreman e. a., Can. J. Phys. *46,* 753, 1968.
M. W. Thompson e. a., Phil. Mag. *18,* 361, 1968.
C. Lehman e. a., Phys. Stat. Sol. *16,* 507, 1966.
D. Onderlinden, Can. J. Phys. *46,* 739, 1968.
7. *R. Ohl,* Bell System Tech. J. *31,* 104, 1952.
8. *W. Shockley,* U. S. Patent No. 2 787, 564, 1957.
9. *J. A. Davies e. a.,* Can. J. Phys. *45,* 4053, 1967 és Appl. Phys. Lett. *12,* 255, 1968.
L. Eriksson e. a., Radiation Effects in Semiconductors, Ed. F. Vook, New York: Plenum, 1968.
W. M. Gibson e. a., Can. J. Phys. *46,* 675, 1968.
J. A. Cairns, R. S. Nelson, Phys. Lett, *27A,* 14, 1968.
10. *T. Alväger, N. Hansen,* Rev. Sci. Instr. *33,* 567, 1962.
G. Dearnaley e. a., Nucl. Instr. Meth. *71,* 82, 1969.
O. Meyer, Nucl. Instr. Meth. *70,* 274, 1969.
11. *W. J. King, e. a.,* Nucl. Instr. Meth. *38,* 178, 1965.
12. *J. Macdougall e. a.,* Electronics, *43,* No. 13, 86, 1970.
J. Brinton e. a., Electronics, *43,* No. 11, 125, 1970.
H. G. Dill, R. W. Bower, Int. Conf. on Ion Implantation, Thousand Oaks, 1970.
A. U. Macrae, Int. Conf. on Ion Implantation, Thousand Oaks, 1970.
13. *J. O. McCaldin e. a.,* J. Phys. Chem. Sol. *24,* 1073, 1963.
J. D. Sansbury, J. F. Gibbons, Appl. Phys. Lett. *14,* 311, 1969.
F. Chernow e. a., Appl. Phys. Lett. *12,* 339, 1968.
O. J. Marsh, H. L. Dunlap, Int. Conf. on Ion Implantation, Thousand Oaks, 1970.
V. Sz. Vavilov e. a., Fiz. Teh. Poluprov. *4,* 10, 17, 1970.
14. *P. Brook, C. S. Whitehead,* Elect. Lett. *4,* 16, 1968.
A. R. Hill, Nature, *218,* 202, 1968.
15. *E. R. Schineller, e. a.,* J. Opt. Soc. Amer. *58,* 1171, 1968.
M. Tarasevich, Appl. Optics, *9,* 173, 1970.
16. *N. J. Freeman,* Can. J. Phys. *46,* 467, 1968.
17. *J. H. Freeman,* Proc. Conf. on Appl. of Ion Beams to Semiconductor Techn. Grenoble, 1967.
J. G. Perkins e. a., Int. Cong. on Thin Films, Cannes, 1970.
18. *A. J. Freeman* and *R. B. Frankel,* Hyperfine Interactions, New York, Academic Press, 1967.
N. Stone (Ed), Proc. Roy. Soc. *311,* 1, 1969.
19. *V. M. Guszev e. a.,* Radiotch. i Elektronika, *14,* 1487, 1969.

M.T.A. KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZET KÖNYVTÁRA

ERŐS CSATOLÁSÚ ÉS ANIZOTRÓP SZUPRAVEZETŐK MIKROSZKOPIKUS ELMÉLETE A KRITIKUS HŐMÉRSÉKLET KÖZELÉBEN, MÁGNESES TÉR JELENLÉTÉBEN*

MENYHÁRD NÓRA

MTA Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest

TARTALOM

Bevezetés .....
I. A fenomenologikus Ginzburg—Landau egyenletek .....
II. A mikroszkopikus elmélet gyenge csatolású, izotróp szupravezetőkre .....
1. A Ginzburg—Landau egyenletek Gorkov-féle származtatása .....
2. Általánosított Ginzburg—Landau egyenletek származtatása .....
III. Erős csatolású Ginzburg—Landau egyenletek .....
1. Erős csatolású szupravezetők egyenletei mágneses tér jelenléte esetén .....
2. Erős csatolású egyenletek $T \lesssim T_c$-nél .....
3. Az erős csatolású Ginzburg—Landau egyenletek paramétereinek diszkussziója .....
4. A határfeltétel levezetése .....
IV. Kristály anizotrópia hatása szupravezetők mágneses térbeli viselkedésére .....
1. Anizotrópia effektusok szupravezetőkben .....
2. Effektív elektron-elektron kölcsönhatás származtatása az elektron-fonon kölcsönhatásból kiindulva, kristályanizotrópia figyelembevételével .....
3. Anizotróp szupravezetők egyenletei külső mágneses térben .....
4. Anizotróp szupravezetők egyenletei mágneses tér jelenlétében $T \lesssim T_c$ esetén .....
Függelék. A Ginzburg—Landau elmélet érvényességéről a kritikus pont közelében .....

Bevezetés

A szupravezetés elméletében a fenomenologikus Ginzburg—Landau egyenletek [1] igen lényeges szerepet játszanak: a szupravezető állapot leírását adják a fázisátmeneti pont közelében külső mágneses tér jelenléte esetén. Az elmúlt 6—8 évben a szupravezetők fizikájában elért újabb eredmények legnagyobb része kapcsolatos a Ginzburg—Landau elmélettel: az egyenletek különféle fizikai körülmények, geometriák stb. esetére való megoldásai kapcsán egy sereg jelenség felfedezése, ill. magyarázata vált lehetségessé, így — hogy csak a legfontosabbat említsük — az ún. London-típusú szupravezetők mágneses viselkedésének értelmezése.

Az elmélet mikroszkopikus megalapozására a *Bardeen, Cooper, Schrieffer* [2] (a továbbiakban BCS) elmélet felállítása után került sor. *Gorkov* [3] elsőként tudta a rendparaméter mikroszkopikus értelmezését adni és az elmélet fenomenologikus állandóit a BCS elmélet alapján leszármaztatni. Továbbá meghatározta az elmélet érvényességének korlátait is. Később a Ginzburg—Landau—Gorkov elméletnek különféle általánosításai váltak ismertté: egyes szerzők [4], [5], [6], [7], az elmélet alacsonyabb hőmérsékleten is érvényes változatát dolgozták ki, mások a levezetés érvényességét általánosabb fizikai körülményekre terjesztették ki, mint pl. szennye-

* Érkezett 1970. júl. 30.

zések jelenléte [8], [9]. Mindezen elméletek azonban lényegében a BCS elméletet használták kiindulópontul, mely a kvázirészek között a Fermi felület környezetében konstans, nem retardált kétrészecske kölcsönhatás feltételezésén alapul. Ismeretes, hogy az ún. erős csatolású szupravezetők, mint Pb, Hg, esetében a BCS elméletnél általánosabb elmélet [10] kidolgozása vált szükségessé, hogy különféle kísérleti tényeket magyarázni lehessen. Így pl. a szupravezető állapotsűrűség energiafüggésében észlelt struktúra arra mutatott, hogy az effektív kölcsönhatás fonon-kicserélődésből származó részének retardációja lényeges szerepet játszik [11]. A BCS elmélet egy további fogyatékossága, hogy a kristály anizotrópia következményeit nem veszi figyelembe és így bizonyos erősen anizotróp szupravezető tulajdonságokat mutató anyagok esetében nem alkalmazható.

Mindezek arra indították a szerzőt, hogy a Ginzburg—Landau egyenletek mikroszkopikus elméletét általánosabb keretek között vizsgálja. Így a konstans BCS kölcsönhatás helyett egy általános, fononkicserélődésből származó, frekvenciafüggő effektív elektron-elektron kölcsönhatásból kiindulva leszármaztattuk az erős csatolású szupravezetők mágneses térben $T \lesssim T_c$ esetén való viselkedését leíró egyenleteket [12]. Egyrészt azt találtuk, hogy a Ginzburg—Landau egyenletek erős csatolású szupravezetőkre is érvényesek az átmeneti hőmérséklet közelében, ami fizikailag annak a következménye, hogy a részecskepár relatív és tömegközépponti szabadsági fokai mozgása függetlenné válik T_c-hez közeledve, másrészt viszont az elmélet paraméterei megváltoznak a gyenge csatolású esethez képest. Megadtuk a paraméterek általános kifejezéseit és rámutattunk arra, hogy meghatározásuk az erős csatolású problémát zérus külső mágneses tér esetén leíró függvények segítségével történhet. Ezen vizsgálatok kiegészítéseként most azt is bebizonyítjuk, hogy az erős csatolású esetre való áttérésnél a Ginzburg—Landau egyenleteket kiegészítő határfeltétel alakja is változatlan marad, nemcsak a Ginzburg—Landau egyenleteké, amiből következik, hogy a H_{c_2} és H_{c_3} kritikus mágneses terek hányadosának az értéke erős csatolású szupravezetőknél is ugyanaz az univerzális állandó, mint gyenge csatolásúaknál.

Az erős csatolású Ginzburg—Landau problémával kapcsolatban 1967-ben *Eilenberger* és *Ambegaokar* [13], valamint *Yorke* és *Bardasis* [14] is végeztek vizsgálatokat, akik más módszert* használva a szerző 1966-os eredményével [12] egyező eredményt kaptak a Ginzburg—Landau egyenleteket illetően. Ők a H_{c_2}-re kapott kifejezés numerikus kiértékelését is elvégezték ólom esetére.

Az erős csatolású szupravezetők problémája mellett a szerző vizsgálatainak további tárgya az anizotrópia effektusok figyelembevétele volt. Anizotróp szupravezetőkre a fenomenologikus Ginzburg—Landau egyenletek megfelelőjét *Ginzburg* [15] adta meg. A Ginzburg-féle egyenletekben a Ginzburg—Landau egyenletekben szereplő skalár tömeg helyett tömegtenzor szerepel. A Ginzburg egyenletek első levezetése a mikroszkopikus elmélet alapján Gorkov és Melik—Barkhudarov [16] nevéhez fűződik, akik anizotróp egy-elektron energiákból indultak ki és egy konkrét formában meg nem adott anizotróp kölcsönhatást tételeztek fel.

Mi a *Gorkov* és *Melik—Barkhudarov*-énál több szempontból is általánosabb vizsgálatot végeztünk el a szupravezetők mágneses térbeli viselkedésében megnyilvánuló anizotrópia effektusokkal kapcsolatosan [17], [18]. Egy általános, mérték-

* Ez a módszer a Gorkov-félének az általánosítása. Hátránya, a szerző által használt módszerrel szemben, hogy anizotrópia effektusok figyelembevételére nem alkalmas.

invariáns, nem-retardált két-részecske kölcsönhatásból kiindulva olyan egyenleteket vezettünk le, melyek nemcsak T_c közvetlen közelében, hanem alacsonyabb hőmérsékleteken is érvényesek London típusú anizotróp szupravezetőkre. A jelen dolgozatban meghatározzuk az anizotróp effektív elektron-elektron kölcsönhatás konkrét alakját is az elektron-fonon kölcsönhatásból kiindulva, kristályanizotrópia effektusokat is figyelembe véve, majd ezen kölcsönhatás segítségével származtatjuk a $T \lesssim T_c$-nél érvényes egyenleteket. Míg *Ginzburg—Gorkov—Melik—Barkhudarov*-nál az áram és gap egyenleteiben szereplő tömegtenzorok egyformák, mi arra az eredményre jutottunk, hogy ezen két egyenletben általában különböző tömegtenzorok lépnek fel. A két tömegtenzor különbözőségét a kristály anizotrópiának az effektív kölcsönhatáson keresztül való megnyilvánulása okozza. Rámutatunk arra, hogy H_{c_2}, valamint a behatolási mélység két, egymásra merőleges, tér esetén való mérése révén a tömegtenzorok eltérése kimérhető lehet.

Az *első fejezetben* a fenomenologikus Ginzburg—Landau elmélet ismertetését adjuk. Foglalkozunk az egyenletekben szereplő paraméterek fizikai jelentésével, a szupravezetők osztályozásával az ún. Ginzburg—Landau paraméter nagysága szerint és a H_c, H_{c_1}, H_{c_2} és H_{c_3} kritikus mágneses terek definíciójával. Végül a Ginzburg—Landau elmélet anizotróp esetre való Ginzburg-féle általánosítását ismertetjük.

A *második fejezet* a Ginzburg—Landau egyenletek és általánosításaik gyenge csatolású és izotróp szupravezetőkre vonatkozó levezetéseivel foglalkozik. A *Gorkovtól* [3] származó levezetés ismertetése után a *Werthamer* [4] és *Zumino, Uhlenbrock* [3] módszert tárgyaljuk. Megadjuk a *Werthamer* [4] féle általánosított Ginzburg—Landau egyenleteket, melyek London típusú szupravezetők esetén T_c-nél lényegesen alacsonyabb hőmérsékleteken is érvényesek.

A *harmadik fejezet* tárgyalja az erős csatolású szupravezetők mágneses térben való viselkedésének problémáját. Az erős csatolású Ginzburg—Landau egyenletek elektron-fonon kölcsönhatásból kiinduló levezetése után az egyenlet paramétereinek diszkussziója következik, majd a határfeltétel levezetése zárja a fejezetet.

A *negyedik fejezetben* azt vizsgáljuk, hogy a kristály anizotrópia figyelembevétele milyen effektusokhoz vezet szupravezetők mágneses térben való viselkedése szempontjából. Az effektív elektron-elektron kölcsönhatásnak az egy-fonon kicserélődésből, a kristály anizotrópia tekintetbe vételével való leszármaztatása után egyenleteket vezetünk le, melyek anizotróp, London típusú szupravezetők T_c-nél lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten való leírására alkalmasak, majd ezen egyenletek $T \lesssim T_c$-re vonatkozó alakját vizsgáljuk meg és rámutatunk az anizotrópia különféle forrásainak szupravezetők mágneses térbeli viselkedésében való megnyilvánulásaira. Ennek kapcsán diszkutáljuk azt az eredményt, hogy az áram és gap egyenleteiben szereplő tömegtenzorok általában különbözők.

A *Függelékben* megvizsgáljuk a Ginzburg—Landau elmélet érvényességét a fluktuációk szempontjából. *Ginzburg* [49] számolását általánosítjuk azzal, hogy figyelembe vesszük a rendparaméter fázisának fluktuációit is. Eredményünk szerint a Ginzburg—Landau elmélet $(T_c - T)/T_c \gg 10^{-13}$ hőmérsékleten érvényes, amely a kritikus hőmérséklettől két nagyságrenddel távolabb levő korlátot jelent az elmélet alkalmazhatóságára mint ami csak az abszolút érték fluktuációjának figyelembevételével kapható. A kritikus tartomány, melyen belül az elmélet már nem érvényes a fluktuációk túlságosan naggyá válása miatt, azonban így is messze a mérhetőség határán kívül esik szupravezetők esetében.

I. A fenomenologikus Ginzburg—Landau egyenletek

1950-ben *Ginzburg* és *Landau* [1] fenomenologikus elméletet állítottak fel mágneses térbe helyezett szupravezetők viselkedésének leírására a kritikus hőmérséklethez közeli hőmérsékletekre a másodrendű fázisátmenetek Landau-féle elméletét [19] véve alapul. A szupravezető állapotot egy $\psi(\mathbf{R})$ komplex rendparaméterrel jellemezték oly módon, hogy $|\psi|^2$ a szupravezetésben részt vevő „szuperelektronok" sűrűségét adja, mely zérushoz tart a T_c kritikus hőmérsékleten. ψ fizikai jelentése még nem volt világos abban az időben. Plauzibilitási argumentumok alapján Ginzburg és Landau a következő szabadenergia-funkcionált írták fel:

$$F = \int d^3R \left[f_s(\mathbf{R}) + \delta \left| \left(\text{grad} - \frac{ie^*}{\hbar c} \mathbf{A}(\mathbf{R}) \right) \psi \right|^2 + \frac{H^2(R)}{8\pi} \right], \tag{I. 1}$$

ahol $f_s(\mathbf{R})$ a fém szabadenergia-sűrűsége zérus külső mágneses tér esetén, $H^2/8\pi$ a mágneses energiasűrűség, δ konstans, melyet $\hbar^2/2m$-nek választottak (m az elektron tömege) és e^* a „szuperelektronok" effektív töltése. Ginzburg és Landau feltételezték, hogy a kritikus hőmérséklethez közeli hőmérsékletek esetén, amikor is $|\psi|^2$ kicsi, $f_s(\mathbf{R})$ hatványsorba fejthető $|\psi|^2$ szerint:

$$f_s(\mathbf{R}) = f_n + \alpha(T)|\psi|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\psi|^4 + \ldots \tag{I. 2}$$

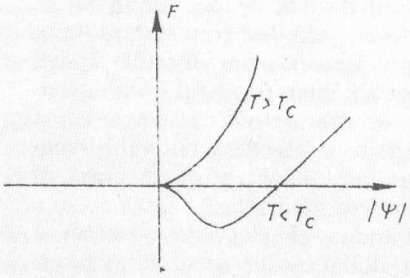
ahol f_n a normál állapotú fém szabadenergia-sűrűsége, mely — feltevés szerint — független a helytől; α és β hőmérséklet — (és nyomás) függő állandók. (Ezen kifejtés érvényességének korlátaira még a későbbiekben kitérünk.)

Zérus külső mágneses tér esetén az egyensúlyi állapot homogén, így a szabadenergiát $|\psi|$-szerint minimalizálva kapjuk:

$$2\alpha|\psi_0| + 2\beta|\psi_0|^3 = 0,$$

azaz

$$|\psi_0|^2 = 0 \quad \text{vagy} \quad |\psi_0|^2 = -\frac{\alpha(T)}{\beta(T)} \tag{I. 3}$$



1. ábra

A fázisátmenet jelenségének leírásához fizikailag azt várjuk, hogy a szabadenergia $|\psi|$ függvényében $T > T_c$ és $T < T_c$-re az 1. ábrán látható módon viselkedik: $T > T_c$-re, a normál fázisban, zérus kell legyen a legvalószínűbb ψ érték, míg $T < T_c$-re a szupravezető fázisban, a szabad energia minimumát egy véges ψ_0 értéknél várjuk. Így tehát a $|\psi_0|$-ra nyert két megoldás közül $|\psi_0| = 0$ a $T > T_c$ esetnek felel meg, $|\psi_0|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$ pedig, a paraméterek következő, lehető legegyszerűbb, választása

mellett

$$\alpha = -\alpha_c' t, \qquad t = \frac{T_c - T}{T_c}$$

$$\beta = \beta_c = \text{konst} > 0 \tag{I. 4}$$

$$\delta = \delta_c = \text{konst}\left(> \frac{\hbar^2}{2m}\right),$$

$T < T_c$-re adja a probléma megoldását. $T < T_c$-nél tehát az egyensúlyi szabadenergia (Ω a térfogatot jelöli)

$$F(\psi_0) = F_n - \frac{1}{2}\frac{\alpha^2}{\beta}\Omega$$

melyből a hőmérséklet szerinti kétszeri deriválással megkapható az egységnyi térfogatra eső fajhő ugrása a kritikus pontnál

$$\Delta C = \frac{\alpha_c'^2}{\beta_c T_c}. \tag{I. 5}$$

Hasonlóképpen, a H_c kritikus mágneses tér értéke is kifejezhető az α_c', β_c paraméterekkel. $H_c^2/8\pi$ az az energia, mely a szupravezető és normál állapotok közötti energiakülönbséget kompenzálja:

$$f_n - f_s = \frac{H_c^2}{8\pi} = -\alpha|\psi_0|^2 - \frac{\beta}{2}|\psi_0|^4 = \frac{1}{2}\frac{\alpha^2}{\beta}, \tag{I. 6}$$

ahol kihasználtuk (I. 3.)-at. (I. 6)-ból tehát

$$H_c = \sqrt{\frac{4\pi|\alpha|^2}{\beta}} = \sqrt{\frac{4\pi\alpha_c'^2}{\beta_c}}\, t \tag{I. 7}$$

Mágneses tér jelenlétében a szabadenergiát ψ^* és az $\mathbf{A}(\mathbf{R})$ vektor potenciál szerint minimalizálva a Ginzburg—Landau egyenletekhez jutunk.

$$\delta\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} - \frac{ie^*}{\hbar c}\mathbf{A}(\mathbf{R})\right)^2 \psi(\mathbf{R}) - \frac{\partial f_s(\mathbf{R})}{\partial \psi^*} = 0,$$

vagy (I. 2) felhasználásával

$$\delta\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} - \frac{ie^*}{\hbar c}\mathbf{A}(\mathbf{R})\right)^2 \psi(\mathbf{R}) + [\alpha_c' t - \beta_c|\psi|^2]\psi(\mathbf{R}) = 0 \tag{I. 8}$$

és

$$\nabla^2 \mathbf{A} = -\frac{4\pi}{c}\mathbf{j} = \frac{ie^*}{m\hbar c}\left[\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial \mathbf{R}} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial \mathbf{R}}\right] + \frac{4\pi e^{*2}}{2m\hbar^2 c^2}|\psi|^2\mathbf{A}(\mathbf{R})$$

amiből

$$\mathbf{j} = \frac{ie^*}{4m\hbar}\left[\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial \mathbf{R}} - \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial \mathbf{R}}\right] - \frac{e^{*2}}{2m\hbar^2 c}|\psi|^2\mathbf{A}. \tag{I. 9}$$

Megjegyezzük, hogy a variációs derivált képzése során kihasználtuk, hogy a határfelületen,

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} - \frac{ie^*}{\hbar c}\mathbf{A}(\mathbf{R})\right)_n \psi = 0 \tag{I.8a}$$

Az (I. 8), (I. 9) differenciálegyenlet-rendszer megoldásával kapható meg $\psi(\mathbf{R})$ és $\mathbf{A}(\mathbf{R})$ legvalószínűbb alakja.

Az elmélet két karakterisztikus hosszat tartalmaz: a ξ koherencia hosszat és a λ behatolási mélységet. ξ arra jellemző, hogy a rendparaméter hogyan módosul valamilyen lokális zavar hatására. Az (I. 8.) egyenletbe $A = 0$-t írva és valós rendparaméterre szorítkozva könnyen kapható az az eredmény, hogy a perturbáció exponenciálisan cseng le a

$$\xi(T) = \sqrt{\frac{\delta}{2|\alpha|}} \tag{I.10}$$

karakterisztikus hosszal. (I. 4) felhasználásával adódik, hogy $\xi(T) \sim (T_c - T)^{-1/2}$, ha $T \lesssim T_c$; tehát a koherenciahossz végtelenhez tart a kritikus pontnál.

A behatolási mélység a mágneses térnek a szupravezető anyagba való behatolását jellemzi. Az (I. 9.) egyenletből a legegyszerűbb esetben, amikor félteret kitöltő idealizált szupravezető esetét tekintjük (2. ábra), a mágneses térerősségre a

$$H_x = H_x(0)e^{-\frac{z}{\lambda(T)}}$$

kifejezés adódik, ahol

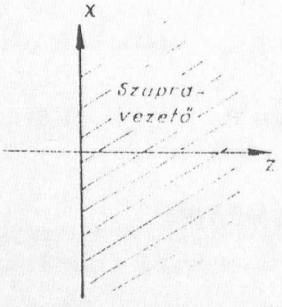
$$\lambda(T) = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi e^{*2}} \frac{1}{|\psi_0|^2}} \sim \frac{1}{(T_c - T)^{1/2}}, \tag{I.11}$$

azaz a behatolási mélység is végtelenhez tart, ha $T \to T_c$, hasonlóan, mint $\xi(T)$. A két karakterisztikus hossz hányadosa az ún. Ginzburg–Landau paraméter:

$$\varkappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = \frac{mc}{e^* \hbar}\sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \tag{I.12}$$

mely hőmérséklet független T_c közelében.

A szupravezetőket mágneses térben való viselkedésük szempontjából $\varkappa$ értéke alapján két nagy csoportba szokás osztani. $\varkappa = \frac{1}{\sqrt{2}}$ esetén beszélünk Pippard-féle vagy I. típusú szupravezetőkről, melyeket reverzibilis mágneses és termodinamikai viselkedés jellemez (H_c-nél kisebb külső mágneses tér jelenléte esetén teljes Meissner effektus, stb.). A legtöbb tiszta szupravezető ebbe a csoportba tartozik ($\varkappa_{Al} = 0{,}05 - 0{,}01$, $\varkappa_{In} = 0{,}1$, $\varkappa_{Sn} = 0{,}15$, $\varkappa_{Pb} = 0{,}2 - 0{,}3$ stb.). A $\varkappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$-vel jellemzett szupravezetők a London-féle, lokális, vagy II. típusú szupravezetők. Jellemzőjük a nem tökéletes Meissner effektus, az alsó és felső kritikus mágneses terek megjelenése: a szupravezető mintába a térbehatolás egy alsó, H_{c_1} kritikus térnél



2. ábra

kezdődik el és a teljes behatolás a felső H_{c_2} kritikus térnél valósul meg. A $H_{c_1} < H < H_{c_2}$ tartományban egy egyenletes eloszlású, áram-örvényekből álló struktúra alakul ki. Ezt az örvényképet a Ginzburg—Landau egyenletek megoldásával Abrikoszov alkotta meg [20].

Az örvény magjában az anyag normál állapotú. H_{c_1} az a tér, amelynél egy örvény keletkezése a szupravezető anyagban energetikailag kedvezővé válik, míg a H_{c_2} térnél az örvények olyan nagy sűrűsége alakult ki, hogy megindul a szomszédos örvények magjainak átfedése.

H_{c_2} számolása legegyszerűbben a Ginzburg—Landau egyenletek linearizált formája alapján történhet [21]. H_{c_2}-höz közel (I. 8) ($e^* = 2e$-t írva) a

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left(\mathbf{V}_{\mathbf{R}} - \frac{2ie}{c}\,\mathbf{A}(\mathbf{R})\right)^2 \psi = \alpha\psi \tag{I. 13}$$

alakra egyszerűsödik, ahol rot $\mathbf{A} = \mathbf{H}$ és H helyett a külső térerősség írható be, ugyanis a szelfkonzisztens mágneses tér járulékai $|\psi|^2$ rendűek és így elhanyagolhatók ((I. 9) ψ-ben másodrendű). A linearizált egyenlet olyan megoldását keressük, amikor az egész anyag szupravezető (nemcsak a felülete). Az (I. 13) egyenlet formálisan megegyezik egy $2e$ töltésű, mágneses térbe helyezett részecske Schrödinger egyenletével. z irányú tér esetén a részecske z irányú v_z sebességgel mozog, az xy síkban körmozgást végezve

$$\omega_c = \frac{2eH}{mc}$$

körfrekvenciával. Az egyenlet kötött állapotú megoldásához tartozó saját-értékei

$$E_n = \frac{1}{2}mv_z^2 + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c, \quad n = 0, \text{ egész}.$$

A legalacsonyabb nívó energiája, $n = 0$ $v_z = 0$ helyettesítéssel:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_c = \frac{eh H}{mc},$$

amiből

$$\alpha = \frac{heH}{mc}.$$

Ennek megoldása H-ra adja a felső mágneses teret H_{c_2}-t

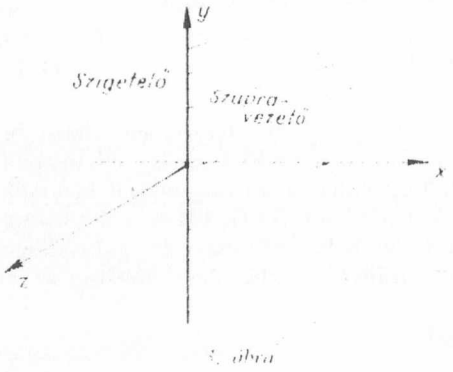
$$H_{c_2} = \frac{\alpha mc}{eh} \tag{I. 14}$$

mely az α paramétert tartalmazza, akár csak ξ; a hőmérsékletfüggése is, természetesen, ξ hőmérsékletfüggését követi. H_{c_2} az a legnagyobb H érték, amire még van szupravezető típusú megoldás. $n \neq 0$, $v_z = 0$ esetén $2ehH/mc = -\alpha/\left(n + \frac{1}{2}\right)$ és az ebből adódó tér $H < H_{c_2}$; hasonló a helyzet, ha $v_z \neq 0$.

(I. 7)-et és (I. 12)-t felhasználva kapjuk (I. 14)-ből, hogy

$$H_{c_2} = \sqrt{2}\varkappa H_c \tag{I. 15}$$

Ha $\varkappa = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $H_{c_2} = H_c$ és így $H_c = H = H_{c_2}$-re is szupravezető az anyag, nem teljes a Meissner effektus, amint azt a II. típusú szupravezetőkről állítottuk. Ha $\varkappa = \frac{1}{\sqrt{2}}$ akkor $H_{c_1} = H_c$, $H_{c_2} = H = H_c$ esetén metastabil állapot alakulhat ki. H_{c_2}-t ilyenkor túlhűtési kritikus mágneses térnek nevezzük.



1. ábra

Saint James és *de Gennes* [22] 1963-ban kimutatták, hogy a szupravezető struktúra, a nukleáció kialakulása a minta felületén kezdődik meg. Létezik egy H_{c_3} kritikus mágneses tér, mely H_{c_2}-nél nagyobb és a $H_{c_2} < H < H_{c_3}$ tartományban a minta belseje már nem, de egy felületi rétege még szupravezető állapotban van. Ezen probléma vizsgálatában az (I. 8a) határfeltételnek igen lényeges szerepe van. A felületre merőleges külső mágneses tér esetén az effektus nem lép fel, ezért tegyük fel, hogy **H** z irányú, a szupravezető határfelülete az yz sík és a szupravezető az $x < 0$ tartományt foglalja el. (3. ábra). $A_z = A_y = 0$, $A_x = Hx$ mérték választás mellett Saint James és de Gennes a

$$\psi = e^{iky} f(x) \tag{I. 16}$$

alakban keresték a linearizált (I. 13) Ginzburg—Landau egyenlet megoldását. (I. 16)-ot (I. 13)-ba behelyettesítve a

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{1}{2m}\left(\hbar k - \frac{2eHx}{c}\right)^2 f = \alpha f \tag{I. 17}$$

egyenlet adódik. Ehhez járul a

$$\left.\frac{df}{dx}\right|_{x=0} = 0 \tag{I. 18}$$

határfeltétel. (I. 17) olyan mint egy $x_0 = \frac{\hbar k c}{2eH}$ egyensúlyi helyzetű harmonikus oszcillátor Schrödinger egyenlete. A szerzők a határfeltételt oly módon vették figyelembe, hogy (I. 17)-et egy módosított, az egész $-\infty < x < \infty$ tartományban érvényes

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2 f}{dx^2} + V(x) f = \alpha f \tag{I. 19}$$

egyenlettel helyettesítették, ahol

$$V(x) = \begin{cases} \dfrac{2e^2H^2}{mc^2}(x-x_0)^2 & x>0 \\ V(-x) & x<0 \end{cases}$$

A megoldás, mely a legalacsonyabb sajátértékhez tartozik, (I. 18)-at automatikusan kielégíti, maga a sajátérték pedig kisebb, mint a „bulk" probléma esetében, ami azt mutatja, hogy a felületi nukleáció energetikailag előnyös. Részletes számolás eredménye az, hogy x_0 optimális értéke $0{,}59\,\xi(T)$, a megfelelő sajátérték:

$$\alpha = 0{,}59\,\frac{ehH_{c_3}}{mc}$$

azaz, (I. 7) és (I. 12) felhasználásával,

$$H_{c_3} = 2{,}4\,\varkappa H_c \tag{I. 20}$$

és (I. 14)-gyel összevetve:

$$H_{c_3} = 1{,}7\,H_{c_2}. \tag{I. 21}$$

Hangsúlyozzuk, hogy az (I. 21) eredmény szempontjából az elmélet $\alpha, \varkappa$ paramétereinek konkrét értékei lényegtelenek, csak a Ginzburg–Landau egyenlet *alakja* és a *határfeltétel* lényegesek.

(I. 20), (I. 21) és (I. 15)-ből látható, hogy II. típusú szupravezetőknél $H_c < H_{c_2} < H_{c_3}$, míg I-es típusú szupravezetőknél $0{,}42 < \varkappa < 1/\sqrt{2}$ esetén $H_{c_2} < H_c < H_{c_3}$, ha pedig $\varkappa < 0{,}42$, akkor $H_{c_3} < H_c$. Az utolsó esetben a felületi szupravezető állapot termodinamikai egyensúlyban nem létezhet, túlhűtéssel azonban H_{c_3} mégis észlelhető volt.

A Ginzburg–Landau egyenlet az eddig bemutatott formájában izotróp vagy köbös anyagra érvényes. Az általánosítás anizotróp esetre Ginzburgtól [15] származik. A szabadenergia ekkor a következő alakú:

$$F = \int d\mathbf{R}\left[f_s(\mathbf{R}) + \delta_{\mu\nu}\left(\mathbf{V}_\mathbf{R} - \frac{ie^*}{\hbar c}\mathbf{A}(\mathbf{R})\right)_\mu \psi^* \cdot \left(\mathbf{V}_\mathbf{R} + \frac{ie^*}{\hbar c}\mathbf{A}(\mathbf{R})\right)_\nu \psi + \frac{H^2}{8\pi}\right], \tag{I. 22}$$

ahol $\delta_{\mu\nu}$ az izotróp eset δ konstansa helyett fellépő tenzor. (I. 22)-ben az azonos indexekre összegzés van. Az izotróp eset $\delta = \dfrac{\hbar^2}{2m}$ változtása helyett most $\delta_{\mu\nu} = \dfrac{\hbar^2}{2m_{\mu\nu}}$ írható, ahol $m_{\mu\nu}$ tömegtenzor. A szabadenergiát, hasonlóan mint az izotróp esetben, minimalizálva kapjuk az ún. Ginzburg-egyenleteket:

$$\frac{\hbar^2}{2m_{\mu\nu}}\left(\mathbf{V}_\mathbf{R} - \frac{ie^*}{\hbar c}\mathbf{A}\right)_\mu\left(\mathbf{V}_\mathbf{R} - \frac{ie^*}{\hbar c}\mathbf{A}\right)_\nu \psi(\mathbf{R}) + \left[\alpha_c'\frac{T_c - T}{T_c} - \beta_c|\psi|^2\right]\psi = 0 \tag{I. 23}$$

$$j_\mu(\mathbf{R}) = \frac{ie^*}{4m_{\mu\nu}}\left(\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial R_\nu} - \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial R_\nu}\right) - \frac{2e^{*2}}{m_{\mu\nu}c}|\psi|^2 A_\nu. \tag{I. 24}$$

II. A mikroszkopikus elmélet gyenge csatolású, izotróp szupravezetőkre

II. 1. *A Ginzburg—Landau egyenletek Gorkov-féle származtatása. Az elmélet érvényességének feltételei*

A Ginzburg—Landau elmélet [1] mikroszkopikus megalapozására csak 8 évvel az elmélet felállítása után került sor a *Bardeen, Cooper, Schrieffer* [2] elmélet alapján. *Gorkov* [3], Green függvényes technikát használva megmutatta, hogy a mikroszkopikus elmélet egyenleteiből az (I. 8), (I. 9) egyenletek leszármaztathatók és a paraméterek kiszámítására összefüggéseket nyert. Ebben a pontban röviden ismertetjük a Gorkov-féle levezetés gondolatmenetét és eredményeit. E célból vezessük be a G és F termodinamikai Green-függvényeket a

$$G(\mathbf{r}_1, \tau_1, \mathbf{r}_2, \tau_2) = -\langle T_\tau(\psi_\uparrow(\mathbf{r}_1, \tau_1)\psi_\uparrow^+(\mathbf{r}_2, \tau_2))\rangle$$

$$F^+(\mathbf{r}_1, \tau_1, \mathbf{r}_2, \tau_2) = -\langle T_\tau(\psi_\downarrow^+(\mathbf{r}_1, \tau_1)\psi_\uparrow^+(\mathbf{r}_2, \tau_2))\rangle$$

definícióval, ahol $\psi_\sigma^+(\mathbf{r}, \tau)$ és $\psi_\sigma(\mathbf{r}, \tau)$ Heisenberg-képbeli részecske keltő és eltüntető operátorok. Az F Green-függvény zérustól különböző volta a szupravezető állapot jellegzetessége és kifejezi mikroszkopikusan sok elektronpár kondenzálódását egy állapotba. τ_1, τ_2 imaginárius idő-változók, melyek 0 és $1/T$ között változhatnak és a T_τ operátor a mögötte szereplő operátorokat a τ változó növekedésének sorrendjében rendezi el.

Az átlagolás Gibbs-féle statisztikus átlagot jelent. Áttérve a $G(\mathbf{r}_1, \tau_1, \mathbf{r}_2, \tau_2)$ és $F^+(\mathbf{r}_1, \tau_1, \mathbf{r}_2, \tau_2)$ Green függvények Fourier transzformáltjaira a $\tau = \tau_1 - \tau_2$ változó szerint a

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau) = T \sum_n e^{-i\omega_n \tau} G_{\omega_n}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau) = T \sum_n e^{-i\omega_n \tau} F_{\omega_n}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

$$\omega_n = (2n + 1)\pi k_B T, \quad n = \text{egész}$$

összefüggések segítségével. Gorkov a G_ω és F_ω^+ * függvényekre vonatkozó

$$\left[i\omega + \frac{1}{2m}\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{ie}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r})\right)^2 + \mu\right] G_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \Delta(\mathbf{r}) F_\omega^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \qquad \text{(II. 1.1)}$$

$$\left[-i\omega + \frac{1}{2m}\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{ie}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r})\right)^2 + \mu\right] F_\omega^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Delta^*(\mathbf{r}) G_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \qquad \text{(II. 1.2)}$$

egyenletekből indult ki.**

A (II. 1.1) és (II. 1.2) egyenletekben szereplő $\Delta(\mathbf{r})$ függvényt a következő egyenlet definiálja

$$\Delta(\mathbf{r}) = VT \sum_\omega F_\omega^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}). \qquad \text{(II. 1.3)}$$

* A továbbiakban G_ω-t írunk G_{ω_n} és $\sum_\omega'$-t $\sum_{\omega_n}'$ helyett, az egyszerűség kedvéért.

** Itt és a továbbiakban is $\hbar = 1$.

$\Delta(\mathbf{r})$ térmentes ($H=0$) esetben az energiagappel egyezik meg, V a BCS kölcsönhatás [2] Gorkov-féle alakjában,

$$H_{\text{int}} = \frac{V}{2}\int \psi_\beta^+(\mathbf{r})\psi_\alpha^+(\mathbf{r})\psi_\alpha(\mathbf{r})\psi_\beta(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}\text{-ban} \qquad \text{(II. 1.4)}$$

szereplő csatolási állandó.

Gorkov bevezeti a normál állapotot külső tér jelenléte esetén leíró $\tilde{G}_\omega(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2)$ Green függvényt is, amely az

$$\left[i\omega + \frac{1}{2m}\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{ie}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r})\right)^2 + \mu\right]\tilde{G}_\omega(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \qquad \text{(II. 1.5)}$$

egyenletnek tesz eleget. $\tilde{G}_\omega$ segítségével G_ω és F_ω^+ a következő módon fejezhető ki:

$$G_\omega(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \tilde{G}_\omega(\mathbf{r},\mathbf{r}') - \int \tilde{G}_\omega(\mathbf{r},\mathbf{r}'')\Delta(\mathbf{r}'')F_\omega^+(\mathbf{r}'',\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}''$$

$$F_\omega^+(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \int \tilde{G}_\omega(\mathbf{r}'',\mathbf{r})\Delta(\mathbf{r}'')G_\omega(\mathbf{r}'',\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}''$$

Gorkov ezen egyenleteket használja G_ω és F_ω^+ közelítő meghatározására, azon fizikai körülmények következményeit figyelembe véve, hogy az elméletben érdekes távolságok sokkal nagyobbak az atomi távolságnál és hogy $T \sim T_c$.

Az első körülmény miatt $\tilde{G}_\omega$ kváziklasszikus közelítésben számítható, azaz

$$\tilde{G}_\omega(\mathbf{r},\mathbf{r}') = G_\omega^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')e^{i\Phi(\mathbf{r},\mathbf{r}')}, \qquad \text{(II. 1.6)}$$

ahol

$$\Phi(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{ie}{hc}\mathbf{A}(\mathbf{r})(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

és $G_\omega^{(0)}$ a normál állapoti Green függvény $H=0$ esetén:

$$G_\omega^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \begin{cases} \dfrac{m}{2\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}e^{ip_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}e^{-\frac{|\omega_n||\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{v_F}}, & \omega > 0 \\ -\dfrac{m}{2\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}e^{-ip_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}e^{-\frac{|\omega_n||\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{v_F}}, & \omega < 0 \end{cases} \qquad \text{(II. 1.7)}$$

Az $e^{-\frac{|\omega_n||\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{v_F}} \equiv e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{r_{on}}}$ exponenciális szorzófaktor miatt $G_\omega^{(0)}$ az $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|=0$ pont környezetében lokalizált, az $r_{on} = \dfrac{v_F}{(2n+1)\pi k_B T_C} = \dfrac{1{,}76}{2n+1}\xi_0$ karakterisztikus távolságon csökken e-edrészére. Itt $\xi_0 = \dfrac{v_F}{1{,}76\pi k_B T_C}$ a Pippard—BCS-féle koherenciahossz, mely a pár kiterjedését jellemzi zérus hőmérsékleten. ω-ra (II. 1.3), (II. 1.8)-ben összegzés van. Ebbe az összegbe az $n=0$ körüli tagok adják a leglényegesebb járulékot, mert az exponenciális levágása ezekre a legenyhébb. $n=0$ esetén $r_{00} = 1{,}76\xi_0$, aminek alapján érthető, hogy az elméletben szereplő karakterisztikus hossz éppen ξ_0; a lassan változó mennyiségekkel kapcsolatban a lassú változás

jellemzésére éppen ξ_0-t fogjuk használni. Az, hogy a kritikus hőmérséklet körüli hőmérséklet-tartományra szorítkozunk, a következő feltevéseket teszi jogosulttá:

1. $T \lesssim T_c$-nél $\Delta(r, T)$ kicsi $k_B T_c$-hez képest, és így jó kifejtési paraméter. Indokolás: $T = 0$-nál $\Delta = 1{,}76\, k_B T_c$, T növelésével Δ csökken és $\Delta(T_c) = 0$.

2. $T \lesssim T_c$-re mind $\Delta(\mathbf{r})$ mind $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ lassan változnak a ξ_0 koherencia hosszon belül. Indokolás: mint az I. fejezetben láttuk, $\Delta(\mathbf{r})$ (azaz $\psi(\mathbf{r})$, mint kiderül) térbeli változását $\xi(T)$, $\mathbf{A}(\mathbf{r})$-ét $\lambda(T)$ szabja meg és ezek mindketten végtelenhez tartanak, ha $T \to T_c$ és így elég közel T_c-hez a lassú változás feltétele biztosan teljesül. A $\xi(T) \gg \xi_0$ feltétel teljesülése csak $(T_c - T)/T_c$ 1-hez képest való kicsiségétől függ; míg a $\lambda(T) \gg \xi_0$ feltétel így írható $\left(\xi(T) = 0{,}74\, \xi_0 \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{-1/2}\right)$

$$\lambda(T) \gg \xi(T) \frac{1}{0{,}74} \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2}$$

azaz

$$\varkappa \gg \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2} \frac{1}{0{,}74}.$$

Vagyis $\varkappa^2 \gg \frac{\Delta T}{T_c}$ a Ginzburg–Landau elmélet érvényességének egyik feltétele. Nb esetén, melyre $\varkappa = 1{,}1$, ez a feltétel az egész hőmérséklettartományban teljesül, míg Pb-re, melyre $\varkappa = 0{,}3$ csak T_c-hez igen közel.

3. Minthogy $T \to T_c$-re a kritikus mágneses tér zérushoz tart, a mágneses tér nagysága is kicsinek tekinthető. Pontosabban az

$$\frac{e}{c} \cdot \mathbf{A}(r) \xi_0 \sim \frac{e}{c} |H| \xi_0^2 \ll 1$$

feltételnek kell teljesülnie.

Ilyen értelemben fogjuk $\mathbf{A}(\mathbf{r})$-t is kis paraméternek tekinteni.

A feltevéseknek megfelelő sorfejtések elvégzése után Gorkov közelítő kifejezéseket nyer F_ω^+ és $G_{\omega r}$-ra, amelyeket behelyettesít a (II. 1.3) gap-egyenletbe, illetve az áram

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{ie}{m} (\nabla_{\mathbf{r}'} - \nabla_{\mathbf{r}}) \lim_{\mathbf{r}' \to \mathbf{r}} T \sum_\omega G_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \frac{2e^2}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \lim_{\mathbf{r}' \to \mathbf{r}} T \sum_\omega G_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

kifejezésébe. Ily módon a Ginzburg–Landau egyenleteket kapja vissza, melyekben szereplő rendparaméter a $\Delta(\mathbf{r})$ gap-függvénnyel arányos:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{7\zeta(3)N}{8(\pi k_B T_c)^2}}\, \Delta(\mathbf{r}) \cong \frac{\sqrt{N}}{4{,}5 k_B T_c} \Delta(\mathbf{r})$$

ahol $\zeta(x)$ a Riemann-féle ζ függvény és N a teljes elektronsűrűség. Továbbá azt találja, hogy $e^* = 2e$, ami teljes összhangban áll a szupravezetés párkoncepciójával. Az elméletben szereplő egyéb paraméterek értékei a következők:

$$\alpha_c' = \frac{2}{\eta}, \quad \beta_c = \frac{4}{\eta N}; \quad \eta = \frac{7\zeta(3)\varepsilon_F}{6(\pi k_B T_c)^2} = 0{,}13 \frac{\varepsilon_F}{(k_B T_c)^2} \qquad \text{(II. 1.9)}$$

Ezekből kiszámolva a karakterisztikus hosszokat, a következő kifejezések adódnak:

$$\xi = 0{,}74\,\xi_0\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{-1/2} \quad ; \quad \xi_0 = 0{,}18\,\frac{v_F}{k_B T_c}$$

és

$$\lambda(T) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\lambda_L(0)\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{-1/2}, \quad \lambda_L(0) = \sqrt{\frac{mc^2}{Ne^2 4\pi}}$$

*

II. 2. *Általánosított Ginzburg–Landau egyenletek származtatása*

Az utóbbi években többek között *Werthamer* [4] és *Zumino* és *Uhlenbrock* [5] származtattak le olyan általánosított Ginzburg–Landau egyenleteket, amelyek levezetésénél nem tételezték fel a gap függvény abszolút értékének kicsiny voltát, tehát egyenleteik T_c-nél lényegesen kisebb hőmérsékletre is érvényesek lehetnek. A II. 1. pontban vázolt többi feltevés (2) és (3.) megtartása viszont lokális szupravezetőkre korlátozza az általuk nyert egyenletek érvényességét, mert míg ezek a feltevések T_c-hez elég közel minden szupravezetőre teljesülnek, T_c-től távolabb csak II. típusú szupravezetőkre maradnak érvényesek.

Az alábbiakban *Werthamer* eredményeit származtatjuk le röviden, a Werthamer-féle eljárást kissé módosított formában prezentálva, ami egyrészt egyszerűbb, másrészt pedig alkalmas a későbbiekben (III. IV. fejezetek) sorrakerülő problémák tárgyalásához szükséges általánosításra. A levezetés minden lépésben való mértékinvarianciájának biztosítására *Zumino* és *Uhlenbrock* [5] módszerét követjük.

A kiindulásul szolgáló egyenletek a Gorkov-féle (II. 1.1), (II. 1.2) egyenletek. Ezeket az ún. kevert reprezentációba transzformáljuk, azaz Fourier transzformációt hajtunk végre a különbségi koordinátában, így pl.:

$$G_\omega(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = \int d^3(r_1 - r_2)\, e^{-i\mathbf{p}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} G_\omega(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

ahol $\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$. Az (II. 1.1), (II. 1.2) egyenletek kevert reprezentációban a következő alakot öltik:

$$i\omega G_\omega(\mathbf{p}, \mathbf{R}) - \theta\left[\varepsilon\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{R})\right) G_\omega(\mathbf{p}, \mathbf{R})\right] = 1 - \theta\left[\Delta(\mathbf{R}) F_\omega^+(\mathbf{p}, \mathbf{R})\right] \quad \text{(II. 2.1)}$$

$$-i\omega F_\omega^+(\mathbf{p}, \mathbf{R}) - \theta\left[\varepsilon\left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{R})\right) F_\omega^+(\mathbf{p}, \mathbf{R})\right] = \theta[\Delta^*(\mathbf{R}) G_\omega(\mathbf{p}, \mathbf{R})] \quad \text{(II. 2.2)}$$

ahol $\varepsilon(p)$ normál állapoti részecske energiát jelöl és θ végtelenrendű differenciáloperátor [23]

$$\theta[a(\mathbf{p}, \mathbf{R}) b(\mathbf{p}, \mathbf{R})] =$$

$$= \lim_{\substack{\mathbf{R}' \to \mathbf{R} \\ \mathbf{p}' \to \mathbf{p}}} \exp\left[\frac{i}{2}\sum_{xyz}'\left(\frac{\partial}{\partial R_x}\frac{\partial}{\partial p_x'} - \frac{\partial}{\partial p_x}\frac{\partial}{\partial R_x'}\right)\right] a(\mathbf{p}, \mathbf{R}) b(\mathbf{p}', \mathbf{R}'). \quad \text{(II. 2.3)}$$

Itt a és b tetszőleges függvények és az xyz-re való összegzés azt jelöli, hogy x, y és z ciklikusan cserélendők.

A II. 1. pontban tárgyalt 2. és 3. feltevések szerint $\mathbf{A}(\mathbf{R})$ kicsi és lassan változik. A mértékinvariancia minden lépésben való biztosítására Zumino és Uhlenbrock nyomán bevezetjük a kis σ paramétert az

$$\mathbf{A}(\mathbf{R}) = \sigma \bar{\mathbf{A}}(\sigma \mathbf{R})$$

definícióval és azt használjuk kifejtési paraméterként. Ily módon V_R és A-szerinti szimultán sorfejtést végzünk el, ami egy mértékinvariáns mennyiség tetszőleges rendig való sorfejtésnél biztosítja a közelítő kifejezés mértékinvarianciáját. Továbbá bevezetjük, hasonló célból, a

$$\bar{G}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \exp\left[\frac{ie}{c} \int_{\mathbf{r}'}^{\mathbf{r}} \mathbf{A}\, d\mathbf{r}\right] \tag{II. 2.4}$$

$$\bar{F}_\omega^+ = F_\omega^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \exp\left[-\frac{ie}{c} \int_{\mathbf{r}'}^{\mathbf{R}} \mathbf{A}\, d\mathbf{r} - \frac{ie}{c} \int_{\mathbf{r}}^{\mathbf{R}} \mathbf{A}\, d\mathbf{r}\right] \tag{II. 2.5}$$

és

$$\bar{\Delta}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Delta^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \exp\left[-\frac{ie}{c} \int_{\mathbf{r}'}^{\mathbf{R}} \mathbf{A}\, d\mathbf{r} - \frac{ie}{c} \int_{\mathbf{r}}^{\mathbf{R}} \mathbf{A}\, d\mathbf{r}\right] \tag{II. 2.6}$$

függvényeket is, melyek közül $\bar{G}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ mértékinvariáns, $\bar{F}_\omega^+$ pedig az

$$\bar{F}_\omega^+ \to \bar{F}_\omega^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{\frac{2ie}{c}\Phi(\mathbf{R})}$$

módon transzformálódik (Δ^+ hasonlóan) az $\mathbf{A} \to \mathbf{A} + \operatorname{grad} \Phi$, $\psi \to \psi e^{\frac{ie}{c}\Phi}$ mértéktranszformációnál. Integrációs útként (II. 2.4)—(II. 2.6)-ban a végpontokat összekötő egyenest választjuk. A Ginzburg—Landau egyenletek Werthamer-féle általánosításának levezetéséhez $\bar{F}_\omega^+$-t, $\bar{G}_\omega$-t σ-ban másodrendig szükséges kifejteni. Minthogy a kiinduló egyenletek F_ω^+-re és G_ω-ra vonatkoznak, egyszerűbb lesz először azokat számítani σ-ban másodrendig és azután a (II. 2.4), (II. 2.5) formulákból vegyes reprezentációban σ-ban másodrendig kapható [5]

$$\bar{G}_\omega(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = \left(1 + \frac{c}{c}(\mathbf{A} \cdot \nabla \mathbf{p}) + \frac{e^2}{2c^2}(\mathbf{A} \cdot \nabla \mathbf{p})^2\right) G_\omega(\mathbf{p}, \mathbf{R}) \tag{II. 2.7}$$

$$\bar{F}_\omega^+(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = \left(1 - \frac{ie}{4c} \frac{\partial A_\lambda}{\partial R_\sigma} \frac{\partial}{\partial p_\lambda} \frac{\partial}{\partial p_\sigma}\right) F_\omega^+(\mathbf{p}, \mathbf{R}) \tag{II. 2.8}$$

összefüggéseket felhasználva számítani $\bar{G}_\omega$-t és $\bar{F}_\omega^+$-et.

Az eljárás menete a következő. A (II. 2.1), (II. 2.2) — egyenletekben szereplő mennyiségek mindegyikét kifejtjük σ-szerint:

$$G_\omega = G_\omega^{(0)} + G_\omega^{(1)} + G_\omega^{(2)} + \dots$$

$$F_\omega^+ = F_\omega^{+(0)} + F_\omega^{+(1)} + F_\omega^{+(2)} + \dots$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{(0)} + \varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)}$$

$$\theta = \theta^{(0)} + \theta^{(1)} + \theta^{(2)} + \dots,$$

ahol

$$\theta^{(0)} = 1; \quad \theta^{(1)} = \lim_{\substack{\mathbf{R}'\to\mathbf{R}\\ \mathbf{p}'\to\mathbf{p}}} \left(\frac{i}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \frac{\partial}{\partial p'} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \right)$$

$$\theta^{(2)} = -\frac{1}{8} \lim_{\substack{\mathbf{R}'\to\mathbf{R}\\ \mathbf{p}'\to\mathbf{p}}} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}'} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \right)^2,$$

és az egyforma rendű tagokat egyenlővé tesszük egymással. Így $G_\omega^{(0)}$, $G_\omega^{(1)}$ stb.-re egyenletek adódnak. Ezután $\bar{G}_\omega$ és $\bar{F}_\omega^+$-re áttérve kapjuk

$$\left(\mathbf{O}_\mathbf{R} \equiv \nabla_\mathbf{R} - \frac{2ie}{c} \mathbf{A}(\mathbf{R}) \right)$$

$$\bar{F}^{+(0)} = \frac{\bar{\Delta}^*}{\omega^2 + E^2}; \quad E^2 = \varepsilon^2 + |\Delta|^2$$

$$\bar{F}^{+(1)} = \frac{\varepsilon}{m} \frac{\mathbf{p}\mathbf{O}_R^* \Delta^*}{[\ ]^2}, \quad [\ ] \equiv \omega^2 + E^2$$

$$\bar{F}^{+(2)} = \frac{\varepsilon}{4m} \frac{\mathbf{O}_R^{*2} \bar{\Delta}^*}{[\ ]^2} - \frac{\varepsilon}{2m} \frac{\bar{\Delta}^* \nabla_R^2 |\Delta|^2}{[\ ]^3} + \frac{\varepsilon}{2m} \frac{\bar{\Delta}^* (\nabla_R |\Delta|^2)^2}{[\ ]^4} +$$

$$+ \frac{1}{4m^2} \left(\mathbf{p}\mathbf{O}_\mathbf{R}^* \right)^2 \bar{\Delta}^* \left[\frac{2}{[\ ]^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2} \frac{1}{[\ ]} \right] - \frac{1}{m^2} \frac{\Delta [\mathbf{p}\mathbf{O}_R^* \Delta^*]^2}{[\ ]^3} +$$

$$+ \frac{1}{2m^2} \frac{\bar{\Delta}^* (\mathbf{p}\nabla_R |\Delta|^2)^2}{[\ ]^4} - \frac{1}{3m^2} \Delta^* (\mathbf{p}\nabla_R)^2 |\Delta|^2 \left[\frac{1}{[\ ]^3} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon}{[\ ]^3} \right]$$

$$G_\omega^{(0)} = -\frac{i\omega + \varepsilon}{\omega^2 + E^2}$$

$$G_\omega^{(1)} = -\frac{i}{2m} \frac{1}{[\ ]^2} [\Delta^* \mathbf{p}\mathbf{O}_R \Delta - \Delta \mathbf{p}\mathbf{O}_R^* \Delta^*]$$

$$G_\omega^{(2)} = -\frac{1}{8m} \frac{\nabla_R^2 |\Delta|^2}{[\ ]^2} \left(1 - \frac{4\varepsilon(i\omega + \varepsilon)}{[\ ]} \right) + \frac{1}{4m} \frac{(\nabla_R |\Delta|^2)^2}{[\ ]^3} \left(1 - \frac{2\varepsilon i\omega + \varepsilon}{[\ ]} \right) -$$

$$- \frac{1}{2m} \frac{\mathbf{O}_R^* \bar{\Delta}^* \mathbf{O}_R \bar{\Delta}}{[\ ]^2} + \frac{1}{4m^2} \frac{[\mathbf{p}(\Delta^* \mathbf{O}_R \bar{\Delta} - \Delta \mathbf{O}_R^* \bar{\Delta}^*)]^2}{[\ ]^3 (i\omega + \varepsilon)} +$$

$$+ \frac{1}{2m^2} (\mathbf{p}\nabla_R)^2 |\Delta|^2 \frac{i\omega + \varepsilon}{[\ ]^3} \left(1 - \frac{2\varepsilon^2}{[\ ]} \right) - \frac{1}{4m^2} \frac{(\mathbf{p}\nabla_R |\Delta|^2)}{[\ ]^3 (i\omega + \varepsilon)} \left(1 + \frac{2(i\omega + \varepsilon)^3}{[\ ]} \right) +$$

$$+ \frac{1}{m^2} \frac{(\mathbf{p}\mathbf{O}_R^* \Delta^*)(\mathbf{p}\mathbf{O}_R \bar{\Delta})}{(i\omega + \varepsilon)[\ ]^2}$$

A kapott kifejezéseket behelyettesítjük a

$$\overline{\Delta}^*(R) = VT\sum_{\omega}\int \frac{dp}{(2\pi)^3}\,\overline{F}_{\omega}^{+}(\mathbf{p},\mathbf{R}) \tag{II. 2.9}$$

és

$$\mathbf{j}(\mathbf{R}) = \frac{2e}{m}\,T\sum_{\omega}\int \frac{dp}{(2\pi)^3}\,\mathbf{p}\overline{G}_{\omega}(\mathbf{p},\mathbf{R}) \tag{II. 2.10}$$

képletekbe, melyek (II. 1.3) és (II. 1.8) kevert reprezentációbeli alakjai. A (II. 2.9) egyenlethez $\overline{F}_{\omega}^{+(1)}$ nem ad járulékot, mert ω-ban páratlan lévén összegzésnél zérus eredményt kapunk. Továbbá nem ad járulékot $\overline{F}_{\omega}^{+(2)}$ első három tagja sem, mert ezek ε-ban páratlanok és a $|\mathbf{p}|$ szerinti integrál átírható $-\omega_D$-től $+\omega_D$-ig terjedő ε-szerinti integrállá a szokásos módon. Hasonlóan $\overline{F}_{\omega}^{+(2)}$-ből az ε-szerinti deriváltakat tartalmazó tagok is zérus eredményre vezetnek. Ami az áramot illeti, $\overline{G}_{\omega}$-ból csak a $\mathbf{p}$-ben páratlan tagok jönnek számításba, azaz $\overline{G}_{\omega}^{(1)}$. Ily módon a következő végeredményhez jutunk ($E^2 = \varepsilon^2 + |\Delta|^2$)

$$\Delta^*(\mathbf{R}) = VT\sum_{\omega}\int \frac{dp}{(2\pi)^3}\left\{\frac{\Delta^*}{[\omega^2+E^2]} + \left[\left(\mathbf{O}_{\mathbf{R}}^{*2}\Delta^* + \Delta(\mathbf{O}_{\mathbf{R}}\Delta)^2\right)\frac{\partial}{\partial|\Delta|^2} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{\Delta^*}{3}\frac{\partial^2|\Delta|^2}{\partial\mathbf{R}^2}\frac{\partial}{\partial|\Delta|^2} + \frac{\Delta^*}{6}\left(\frac{\partial|\Delta|^2}{\partial\mathbf{R}}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial(|\Delta|^2)^2}\right]\frac{p^2/6m^2}{[\omega^2+E^2]^2}\right\} \tag{II. 2.11}$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{R}) = \frac{2e}{m}\left[-\frac{i}{2}\left(\Delta^*\frac{\partial\Delta}{\partial\mathbf{R}} - \frac{\partial\Delta^*}{\partial\mathbf{R}}\Delta\right) - \right.$$

$$\left. - \frac{2e}{c}|\Delta|^2\mathbf{A}(\mathbf{R})\right] T\sum_{\omega}\int \frac{dp}{(2\pi)^3}\frac{p^2/3m}{[\omega^2+E^2]^2} \tag{II. 2.12}$$

melyek éppen Werthamer egyenletei.

A (II. 2.11), (II. 2.12) egyenletek $T \lesssim T_c$-nél átmennek a Ginzburg—Landau egyenletekbe a Gorkov-féle paraméterértékekkel [3] $A = 0$ esetén pedig a BCS-féle gap egyenlet [2] kapható (II. 2.11)-ből.

Meg kell jegyeznünk, hogy a Werthamer egyenleteket (az általános esetben) mind ez ideig nem oldották meg.

*

III. Erős csatolású Ginzburg—Landau egyenletek

III. 1. *Erős csatolású szupravezetők egyenletei mágneses tér jelenléte esetén*

Legtöbb szupravezető esetében az elektron-fonon kölcsönhatásából adódó effektív elektron-elektron kölcsönhatás csatolási állandója g'^2 $\left(= \frac{2g^2N(0)}{\omega_0}\right.$, ahol g a konstansnak feltételezett elektron-fonon matrixelem, $N(0)$ az elektronok

állapotsűrűsége a Fermi nívón és ω_0 tipikus fonon frekvencia) körülbelül $\frac{1}{4}$, aminek következtében a mérhető fizikai mennyiségek nem érzékenyek az effektív, fonon-kicserélődés által közvetített, elektron-elektron kölcsönhatás részleteire és ezért a BCS elmélet [2] kielégítően írja le a fizikai jelenségeket. Es vonatkozik az ún. gyenge csatolású szupravezetőkre.

Van azonban néhány fém: Pb, Hg stb., melyekre $g'^2 \cong 1$. Ezek esetében a BCS elmélet már nem alkalmazható, mivel a kiindulásul szolgáló kvázirészecske kép nem érvényes a következő ok miatt. [24] Ismeretes, hogy a kvázirész kép mindaddig érvényes, amíg az elektronállapotok Γ_k szélességére fennáll, hogy $\Gamma_k \ll E_k$ (E_k az elektronállapotok energiája). Szupravezetők esetében a domináns bomlási folyamat a fonon-emisszió, amelyet $E_k \cong \omega_D$ energia esetén (ω_D a Debye energia) $\Gamma_k \cong g'^2 \cdot \omega_D$ nagyságú vonalszélesség jellemez. Az $E_k = \omega_D$ körüli energia tartomány a virtuálisan gerjesztett állapotokon keresztül igen lényeges járulékot ad a szupravezető állapot energiájához. Ezen állapotokra tehát $\Gamma_k / E_k \cong 1$ és a kvázirész kép, mint állítottuk, nem alkalmazható.

A BCS elmélet általánosítását erős csatolású szupravezetők viselkedésének leírására mágneses tér nélküli, tehát térben homogén, esetre zérus hőmérsékleten *Eliashberg* [25] dolgozta ki 1960-ban. Az elméletet *Schrieffer*, *Scalapino*, *Wilkins*, *Wada* és *Swihart* [11], [26], [27], [28] továbbfejlesztették és sikeresen alkalmazták különféle anomális kísérleti eredmények interpretálására: így pl. magyarázni tudták szupravezető diódák áram—feszültség karakterisztikájának erős struktúráját, fajhő anomáliákat. Az elmélet lényege az, hogy a közvetlen elektron-elektron kölcsönhatás feltételezése helyett a csatolt elektron-fonon rendszer egyenleteiből kell kiindulni. Véges hőmérsékleti Green-függvény formalizmus továbbra is használható, csakhogy retardációs effektusok és olyan komplex sajátenergiák lépnek fel, melyekben az imaginárius és reális rész egyenlő szerepet játszik.

A mi célunk erős csatolású szupravezetők mágneses térbeli viselkedésének vizsgálata [12].

A II. fejezetben idézett [3], [4], [5] és más, a Ginzburg—Landau elmélet általánosítását célzó elméletek [6], [7], [8] mind gyenge csatolású elméletek, azaz lényegében a BCS elméleten alapulnak és így nem alkalmazhatók erős csatolású szupravezetők esetében. A fentiek alapján a következő, általánosabb problémát kell tehát megoldanunk: a $\Delta(\mathbf{R})$ gapfüggvényre vonatkozó egyenlet helyett a $\Sigma_2(\omega, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \mathbf{R})$ „off-diagonal" sajátenergiát meghatározó egyenletet kell levezetnünk a $\Sigma_1(\omega, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \mathbf{R})$ diagonális saját energiát megadó egyenlettel együtt. Kiindulásul a hőmérsékleti Green függvényekre vonatkozó

$$\left[i\omega - \xi\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{ie}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_1)\right) + \mu_0\right] G_\omega(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) -$$

$$- \int \Sigma_2(i\omega, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) F_\omega^+(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_3 + \int \Sigma_1(i\omega, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) G_\omega(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_3 \qquad \text{(III. 1.1)}$$

$$\left[-i\omega - \xi\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{ie}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_1)\right) + \mu_0\right] F_\omega^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) =$$

$$= \Sigma_1(-i\omega, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) F_\omega^+(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_3 + \Sigma_2(i\omega, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) G_\omega(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_3 \qquad \text{(III. 1.2)}$$

egyenleteket használjuk, ahol $\xi(\ )$ a Bloch elektronok energia-operátora koordináta reprezentációban, Σ_1 ill., Σ_2-t pedig mindazon irreducibilis sajátenergia-gráfok járulékainak összege adja, melyek egy befutó és egy kifutó, illetve két kifutó külső vonalhoz csatlakoznak a 4. ábrán látható módon.*

4. ábra

A (III. 1.1.), (III. 1.2.) egyenletek ily módon teljesen általánosak. A (II. 1.1.), (II. 1.2.) Gorkov-egyenletek abban a speciális esetben kaphatók vissza, ha a Σ_1, Σ_2 sajátenergiás részek frekvenciafüggését elhanyagoljuk, $\Sigma_2(i\omega, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Delta(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$-t írunk, Σ_1-et a normál állapotra számolva az egyrészecske energia renormálása révén vesszük figyelembe és az egyrészecske energiák effektív tömeges közelítését tételezzük fel.

Kevert reprezentációba áttérve, (III. 1.1.) és (III. 1.2.) a következő alakot ölti:

$$i\omega G_\omega(\mathbf{p}, \mathbf{R}) - \theta\left[\varepsilon\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{R})\right) G_\omega(\mathbf{p}, \mathbf{R})\right] =$$

$$= 1 - \theta[\Sigma_2(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) F_\omega^+(\mathbf{p}, \mathbf{R})] + \theta[\Sigma_1(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) G_\omega(\mathbf{p}, \mathbf{R})] \qquad \text{(III. 1.3)}$$

$$-i\omega F_\omega^+(\mathbf{p}, \mathbf{R}) - \theta\left[\varepsilon\left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{R})\right) F_\omega^+(\mathbf{p}, \mathbf{R})\right] =$$

$$= \theta[\Sigma_2^*(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) G_\omega(\mathbf{p}, \mathbf{R})] + \theta[\Sigma_1(-i\omega, -\mathbf{p}, \mathbf{R}) F_\omega^+(\mathbf{p}, \mathbf{R})] \qquad \text{(III. 1.4)}$$

Itt $\varepsilon(\mathbf{p}) = \xi(p) - \mu_0$ az elektronok Bloch-energiája a μ_0 kémiai potenciáltól mérve és θ a (II. 2.3.) képlettel megadott végtelen rendű differenciáloperátor. A Σ_1 és Σ_2 sajátenergiák meghatározására olyan közelítést használunk, mely az elektron-fonon kölcsönhatást $\sqrt{m/M}$ (m = elektrontömeg, M = iontömeg) pontosságig veszi figyelembe [30], [25]:

$$\Sigma_1(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T \sum_{\omega'} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p} - \mathbf{p}', i\omega - i\omega') G_\omega(\mathbf{p}', \mathbf{R}) \qquad \text{(III. 1.5)}$$

$$\Sigma_2(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T \sum_{\omega'} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p} - \mathbf{p}', i\omega - i\omega') F_{\omega'}(\mathbf{p}', \mathbf{R}) \qquad \text{(III. 1.6)}$$

ahol

$$V(\mathbf{p} - \mathbf{p}', i\omega - i\omega') \equiv$$

$$\equiv \sum_\lambda g^2_{\mathbf{p}-\mathbf{p}', \lambda} D_\lambda(i\omega - i\omega', \mathbf{p} - \mathbf{p}') + V_c(\mathbf{p} - \mathbf{p}', i\omega - i\omega') \qquad \text{(III. 1.7)}$$

* A kvázirészecske sajátenergiája a szupravezető állapotban Σ_1 és Σ_2-ből épül fel. Erre a kapcsolatra a továbbiakban nem lesz szükségünk, részletes analízise a szerző [29] cikkében található meg.

A (III. 1.5.) egyenlet a következő sajátenergiás gráfok járulékai figyelembevételének felel meg,

míg a (III. 1. 6.) egyenlet a

gráfokkal szemléltethető. (A vastag vonalak járulékait az F és G-re vonatkozó csatolt Dyson egyenletek megoldásai adják szelfkonzisztensen meghatározott sajátenergiákkal.)

(III. 1.7.)-ben $g_{\mathbf{p},\mathbf{p}',\lambda}$ az elektron-fonon csatolási mátrixelem, melyet most, a λ polarizáció mellett, csak az impulzusátadástól függőnek tételeztünk fel. Ez a feltevés jogosult, ha az elektronállapot anizotrópiája elhanyagolható [31]. Mi ebben a fejezetben mindenfajta anizotrópiát elhanyagolunk (az elektronspektrum, fononspektrum és elektron-fonon mátrixelem anizotrópiáját egyaránt). Ez megengedhető, ha feltételezzük, hogy rendszerünkben szennyezések vannak jelen, ami által a különféle anizotrópia effektusok kiátlagolódnak és így a retardáció hatása szeparáltan vizsgálható. Az anizotróp járulékok hatását később, a IV. fejezetben, külön megvizsgáljuk.

D_λ $(i\omega - i\omega', \mathbf{p} - \mathbf{p}')$ a renormált fonon-Green függvény, amely jó közelítésben független a mágneses tértől [32]. Ennek az az oka, hogy a

típusú fonon-polarizációs gráfokhoz a fő járulék egy jóval a Fermi szint alatti elektron jóval a Fermi szint fölé való gerjesztéséből adódik, melyet a mágneses tér befolyásolni nem tud, hiszen a jellegzetes energiák igen eltérő nagyságrendűek: az elektroné $\varepsilon_F \cong 10\,\text{eV}$, a fononoké $\omega_D \cong 10^{-2}\,\text{eV}$, $k_B T \cong 10^{-3}\,\text{eV}$ ($T = 10\,°\text{K}$-nél), míg a ciklotron frekvencia, $\omega_c \cong \frac{eH}{mc}$, még $H = 10^3$ gauss esetén is csak $10^{-5}\,\text{eV}$ nagyságrendű.

V_c a Coulomb kölcsönhatásnak az a része, mely a renormalizációs és árnyékolási effektusok figyelembevétele után megmarad.

A $\Sigma_1(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R})$, $\Sigma_2(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R})$ imaginárius frekvenciától függő sajátenergiákból az erőscsatolású problémát meghatározó energia függő sajátenergiák a komplex ω-síkon az imaginárius tengelyről a valós tengelyre való analitikus folytatással nyerhetők.

III. 2. *Erős csatolású egyenletek $T \lesssim T_c$-nél*

A $T \lesssim T_c$- nél érvényes egyenletek levezetéséhez a következő feltevéseket tesszük: 1. $\mathbf{A}(\mathbf{R})$ és $\Sigma_2(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R})$ kicsik, valamint 2. $\mathbf{A}(\mathbf{R})$, $\Sigma_2(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R})$ és 3. $\Sigma_1(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R})$ R-nek lassan változó függvényei a ξ_0 hosszon belül. A $\Delta(\mathbf{R}) \to \Sigma_2(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R})$ általánosítástól eltekintve az 1. és 2. feltevések ugyanazok, mint a II. fejezetben tárgyaltak. A 3. feltevés is kézenfekvő, hiszen $T = T_c$-nél Σ_1 R-függetlenné válik a mágneses térnek a normál anyagba való homogén behatolása miatt, $T \lesssim T_c$-nél Σ_1 R-függése csak $\mathbf{A}(\mathbf{R})$ és Σ_2 $(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R})$ lassú R-függését tükrözheti.

A Green függvények közelítő meghatározásának a menete a következő. A (III. 1. 3.), (III. 1. 4.) egyenleteket a feltételezett kis mennyiségek szerint harmadrendig kifejtjük és az egyforma rendű tagokat az egyenlet két oldalán egyenlővé tesszük. Így $G^{(0)}$, $G^{(1)}$ stb.-re algebrai egyenletek adódnak. Σ_1 és Σ_2 $\mathbf{p}$-szerinti deriváltjait elhanyagoljuk, mivel izotróp esetet vizsgálunk és ekkor a sajátenergiák $\mathbf{p}$-szerinti változása igen lassú [25]. Továbbá az $\varepsilon(p)$ Bloch energiákra effektív tömeges közelítést tételezünk fel $(\varepsilon(\mathbf{p}) = p^2/2m^* - \mu_0)$ $\Sigma_1(i\omega, p, R)$ és $\Sigma_1(-i\omega, p, R)$ helyett Σ_1 ω-ban páros és páratlan részeit vezetjük be:

$$f(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = \frac{1}{2}[\Sigma_1(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) - \Sigma_1(-i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R})]$$

$$\mu(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = \frac{1}{2}[\Sigma_1(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) + \Sigma_1(-i\omega, \mathbf{pR})]$$

Így a Green függvények következő, közelítő kifejezéséhez jutunk*

$$O_i \equiv \nabla_{\mathbf{R}_i} - \frac{2ie}{c}\mathbf{A}_i, \quad [\,] \equiv [-(i\omega - f)^2 + (\varepsilon + \mu)^2]$$

$$\bar{F}^+_\omega(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = \frac{\Sigma_2}{[\,]} - \frac{i}{m^*}\frac{i\omega - f}{[\,]^2} p_i O_i^* \Sigma_2^* -$$

$$- \frac{i}{m^*}\frac{\Sigma_2^*}{[\,]^2} p_i \frac{\partial f}{\partial R_i} - \frac{\Sigma_2^* |\Sigma_2|^2}{[\,]^2} + \frac{1}{4m^*}\frac{\varepsilon + \mu}{[\,]^2} O_i^* O_i^* \Sigma_2^* +$$

$$+ \frac{1}{4m^{*2}}(p_i O_i^*)^2 \Sigma_2^* \left[\frac{2}{[\,]^2} - \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial(\varepsilon + \mu)^2}\frac{1}{[\,]}\right] - \frac{1}{2m^*}\frac{1}{[\,]^2}\nabla_{R_i}\mu O_i^* \Sigma_2^* -$$

$$- \frac{2}{m^{*2}}\frac{i\omega - f}{[\,]^3}(p_i \nabla_{R_i} f)(p_j O_{R_j}^*)\Sigma_2^* +$$

$$+ \frac{1}{4m^{*2}}\frac{\Sigma_2^*}{[\,]^3} 2\left[\frac{4\varepsilon + \mu^2}{[\,]} - 2\right]\{(i\omega - f)(p_i \nabla_{R_i})^2 f + (\varepsilon + \mu)(p_i \nabla_{R_i})^2 \mu] -$$

$$- \frac{2}{m^{*2}}\frac{\Sigma_2^*}{[\,]^3}(p_i \nabla_{R_i} f)^2 + \frac{1}{2m^*}\frac{\Sigma_2^*}{[\,]^3}(\varepsilon + \mu)\left[\frac{4(\varepsilon + \mu)^2}{[\,]} - 2\right]\{(\nabla_{R_i} f)^2 + (\nabla_{R_i}\mu)^2\} -$$

* Azonos indexekre összegzés van. Továbbá a Σ_2, f és μ függvényekben szereplő változókat nem írjuk ki, a jobb áttekinthetőség kedvéért.

$$-\frac{1}{4m^*}\frac{\Sigma_2^*}{[\ ]^2}\left[\frac{4(i\omega-f)(\varepsilon+\mu)}{[\ ]}\nabla_R^2 f+\left(\frac{4(\varepsilon+\mu)^2}{[\ ]}-1\right)\nabla_R^2\mu\right]+$$

$$+\frac{1}{2m^*}\frac{\Sigma_2^*}{[\ ]^4}2(i\omega-f)4(\varepsilon+\mu)^2(\nabla_{R_i}f\nabla_{R_i}\mu) \qquad \text{(III. 2.1)}$$

$$\bar{G}_\omega(\mathbf{p},\mathbf{R})=-\frac{(i\omega-f)+(\varepsilon+\mu)}{[\ ]}+\frac{(i\omega-f)+(\varepsilon+\mu)}{[\ ]^2}|\Sigma_2|^2-$$

$$-\frac{i}{2m^*}\frac{1}{[\ ]^2}[\Sigma_2^* p_i O_i \Sigma_2-\Sigma_2 p_i O_i^* \Sigma_2^*]-\frac{1}{4m^*}\frac{\nabla_R^2(f+\nabla_R^2)\mu}{[\ ]^3}-$$

$$-\frac{1}{4m^*}\frac{1}{[\ ]^4}[(\nabla_{R_i}\mu)^2+(\nabla_{R_i}f)^2+2\nabla_{R_i}f\nabla_{R_i}\mu]-$$

$$-\frac{1}{4m^{*2}}\frac{p_i p_j}{[\ ]^4}(\nabla_{R_i}\nabla_{R_j}f+\nabla_{R_i}\nabla_{R_j}\mu) \qquad \text{(III. 2.2)}$$

Az áram (II. 2.10.) képletbe behelyettesítve és figyelembe véve, hogy $\bar{G}$ fenti kifejezéséből el nem tűnő járulékot csak a harmadik, p-ben páratlan tag ad, kapjuk

$$\mathbf{j}(\mathbf{R})=-\frac{2eT}{m^*}\sum_\omega\int\frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3}\mathbf{p}\bar{G}_\omega(\mathbf{p},\mathbf{R})=\frac{2eT}{m^*}\sum_\omega\int\frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3}\frac{p}{[\ ]^2}$$

$$\left[-\frac{i}{2m^*}\left(\Sigma_2^* p_i\frac{\partial\Sigma_2}{\partial R_i}-\Sigma_2 p_i\frac{\partial\Sigma_2^*}{\partial R_i}\right)-\frac{2e}{m^* c}|\Sigma_2|^2\cdot A_i(\mathbf{R})p_i\right] \qquad \text{(III. 2.3)}$$

Ami a (III. 1.6.) „gapegyenletet" illeti, F_ω^+-ból zérus járulékot adnak az $(\varepsilon+\mu)$-ben páratlan és az $\varepsilon+\mu$ szerinti deriváltat tartalmazó tagok.*

(III. 1.7.)-ből egyszerűen kaphatók a $f(i\omega,\ \mathbf{pR})$ és $\mu(i\omega,\ \mathbf{p},\ \mathbf{R})$-t meghatározó egyenletek: f egyenletébe $\bar{G}_\omega$ ω-ban páratlan, μ egyenletébe $\bar{G}_\omega$ ω-ban páros része jön csak be. Így a következő egyenletekhez jutunk

$$[\ ]'\equiv[-(i\omega'-f(i\omega',\mathbf{p}',\mathbf{R}))^2+(\varepsilon'+\mu(i\omega',\mathbf{p}',\mathbf{R}))^2]$$

$$f(i\omega,\mathbf{p},\mathbf{R})=-T\sum_{\omega'}\int\frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3}V(\mathbf{p}-\mathbf{p}',i\omega-i\omega')$$

$$\left[\frac{i\omega'-f(i\omega',p',\mathbf{R})}{[\ ]'}+\frac{i\omega'-f(i\omega',p'\mathbf{R})}{[\ ]'^2}|\Sigma_2(i\omega',\mathbf{p}',\mathbf{R})|^2+A(\nabla_R^2 f,\nabla_R f\cdot\nabla_R\mu)\right], \qquad \text{(III. 2.4)}$$

* Jogos μ=konst-t venni ezekben a tagokban, mert amint később látni fogjuk legalacsonyabb rendben μ R-független, $\mathbf{p}$-függése az izotropia miatt elhanyagolható, ω-függésének elhanyagolását Eliashberg [25] mutatta ki (T=0-ra).

$$\mu(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T\sum_{\omega'}\int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega')\frac{\varepsilon'+\mu}{[\ ]'} + \frac{\varepsilon'+\mu}{[\ ]'^2}|\Sigma_2|^2 -$$

$$-\frac{i}{2m^*}\frac{1}{[\ ]'^2}(\Sigma_2^* p_i' O_i \Sigma_2 - \Sigma_2 p_i' O_i^* \Sigma_2^*) + B(\nabla_R^2\mu, (\nabla_{R_i}\mu)^2, (\nabla_{R_i} f)^2)\Big], \quad \text{(III. 2.5)}$$

$$\Sigma_2^*(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T\sum_{\omega'}\int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega')$$

$$\Big[\frac{\Sigma_2^*(i\omega', \mathbf{p}', \mathbf{R})}{[\ ]'} - \frac{\Sigma_2^*|\Sigma_2|^2}{[\ ]'^2} + \frac{1}{2m^{*2}}(p_i' O_i^*)^2 \Sigma_2^* \frac{1}{[\ ]'^2} -$$

$$-\frac{i}{m^*}\frac{i\omega' - f}{[\ ]'^2} p_i' O_i^* \Sigma_2^* - \frac{i}{m^*}\frac{\Sigma_2^* p_i' \dfrac{\partial f}{\partial R_i}}{[\ ]'^2} +$$

$$+ C(\nabla_R \mu \mathbf{O}^* \Sigma_2^*, \nabla_R f \mathbf{O}^* \Sigma_2^*, \nabla_R^2 f, (\nabla_R f)^2, \nabla_R^2 \mu, \nabla_R f \nabla_R \mu)\Big] \quad \text{(III. 2.6)}$$

Az $A(\ )$, $B(\ )$ és $C(\ )$ függvényeket nem írtuk ki részletesen, mert mint alább kiderül, $T \cong T_c$-nél elhanyagolhatók.

Az f, μ és Σ_2 függvények analitikus folytatása az ω változóban a jól ismert módon hajtható végre [33]. Nekünk azonban nem lesz szükségünk arra, hogy az analitikus folytatást explicite elvégezzük, csak arra kell ügyelnünk, hogy a következő lépésként elvégzendő hőmérséklet szerinti sorfejtésnél figyelembe vegyük, hogy a sajátenergiák $i\omega$ változója tulajdonképpen energiát és nem hőmérsékletet jelent.*

Most fejtsük ki a sajátenergiás részeket $(T_c - T)/T_c$ egész és feles hatványait tartalmazó tagokra ($(T_c - T)/T_c$ megfelelő hatványát és a kifejtési együtthatót összeolvasztva jelöljük):

$$f(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = f^{(0)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) + f^{(1)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) + \ldots, \quad \text{(III. 2.7)}$$

$$\mu(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = \mu^{(0)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) + \mu^{(1)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) + \ldots, \quad \text{(III. 2.8)}$$

$$\Sigma_2(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = \Sigma_2^{(1/2)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) + \Sigma_2^{(1)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) + \Sigma_2^{(3/2)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) + \ldots \quad \text{(III. 2.9)}$$

Megjegyezzük, hogy a (III. 2.4.)—(III. 2.6.) egyenletek szerkezetéből következik, hogy Σ_2 kifejtésében $(T_c - T)/T_c$ feles; f és μ kifejtésében pedig $(T_c - T)/T_c$ egész hatványai lépnek fel.

Fejtsük ki a (III. 2.4.)—(III. 2.6.) egyenletekben szereplő

$$[\ ] \equiv -(i\omega - f)^2 + (\varepsilon + \mu)^2$$

kifejezést is:

$$[\ ] = [\ ]_0 + 2(i\omega - f^{(0)})f^{(1)} + 2(\varepsilon + \mu^{(0)})\mu^{(1)} + \ldots \quad \text{(III. 2.10)}$$

ahol

$$[\ ]_0 = -(i\omega - f^{(0)})^2 + (\varepsilon + \mu^{(0)})^2.$$

* A sajátenergiák tulajdonképpeni T függését jelölő változót nem írtuk ki.

A (III. 2.7.)—(III. 2.10.) kifejezéseket behelyettesítjük a (III. 2.4.)—(III. 2.6.) egyenletekbe és az egyforma rendű tagokat az egyenletek két oldalán egyenlővé tesszük $[(T_c-T)/T_c]^{1/2}$-et az eddig használt kis mennyiségekkel (∇_R, A) egyforma rendűnek tekintve. Így a kifejtések legalacsonyabb rendű tagjaira a következő egyenleteket kapjuk:

$$f^{(0)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T_c \sum_{\omega_c'} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega') \frac{i\omega' - f^{(0)}(i\omega' \mathbf{p}', \mathbf{R})}{[\ ]_0'}$$

$$\mu^{(0)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T_c \sum_{\omega_c'} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega') \frac{\varepsilon' + \mu^{(0)}(i\omega', \mathbf{p}'\mathbf{R}')}{[\ ]_0'}$$

$$\Sigma_2^{*(1/2)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T_c \sum_{\omega_c'} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega') \frac{\Sigma_2^{*(1/2)}(i\omega', \mathbf{p}', \mathbf{R})}{[\ ]_0'}$$

ahonnan azonnal adódik, hogy $f^{(0)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = f^{(0)}(i\omega, \mathbf{p})$, független R-től és hasonlóan $\mu^{(0)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = \mu^{(0)}(i\omega, \mathbf{p})$ is.

Továbbá

$$\Sigma_2^{*(1/2)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = \Phi^*(i\omega, \mathbf{p}) \Delta^*(\mathbf{R}) \qquad \text{(III. 2.11)}$$

ahol $\Phi^*(i\omega, \mathbf{p})$-t a

$$\Phi^*(i\omega, \mathbf{p}) = -T_c \sum_{\omega_c'} \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \int V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega') \frac{\Phi^*(i\omega', \mathbf{p}')}{[\ ]_0'} \qquad \text{(III. 2.12)}$$

egyenlet határozza meg. Az ω_c jelölésben a c index arra utal, hogy $T = T_c$-t kell az $\omega_n = (2n+1)\pi k_B T$ kifejezésbe helyettesíteni; $[\ ]_0'$-nél a felső vessző azt jelöli, hogy p' és ω' változókat kell a zárójelben levő kifejezésbe helyezni:

$$[\ ]_0' \equiv -(i\omega' - f^{(0)}(i\omega', \mathbf{p}'))^2 + (\varepsilon' + \mu^{(0)}(i\omega', \mathbf{p}'))^2.$$

Az $f^{(0)}, \mu^{(0)}$ és Φ függvények ugyanazok, mint amelyek a mágneses tér nélküli erős csatolású problémában T_c-hez elég közeli hőmérsékletek esetén szerepelnek. Így pl. $\Phi(\omega, \mathbf{p})$, $\Phi(i\omega, \mathbf{p})$ analitikus folytatása a valós ω tengelyre, jellemzi a párkorrelációs függvény (gap-függvény) energiafüggését T_c közelében [27].

Minthogy $f(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R})$ és $\mu(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R})$ legalacsonyabb (nullad) rendben R-től függetleneknek adódtak és az R függés csak másodrendben jön be, a (III. 2.4.)—(III. 2.6.) egyenletekben szereplő A, B és C függvények továbbá (III. 2.6.)-ban a $\Sigma_2^* p_i \nabla_{R_i} f$-fel arányos tag járulékai elhanyagolhatók, mert ezek negyed- vagy magasabbrendűek.

A $(T_c - T)/T_c$-ben elsőrendű, azaz másodrendűen kicsiny tagokra vonatkozó egyenletek a következők

$$f^{(1)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T_c \sum_{c'} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega') \left[\frac{f^{(1)}(i\omega', \mathbf{p}', \mathbf{R})}{[\ ]_0'} + \right.$$

$$\left. + \frac{i\omega' - f^{(0)}(i\omega', \mathbf{p}', \mathbf{R})}{[\ ]_0^2} \left(2(i\omega' - f^{(0)}) f^{(1)} + 2(\varepsilon' + \mu^{(0)}) \mu^{(1)}\right) + \frac{i\omega' - f^{(0)}}{[\ ]_0'^2} |\Sigma_2^{(1/2)}|^2 \right] -$$

$$- \frac{T_c - T}{T_c} T_c \left[\frac{\partial}{\partial T} T \sum_{\omega'} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega') \frac{i\omega' - f^{(0)}}{[\ ]_0'} \right]_{T=T_c}, \qquad \text{(III. 2.13)}$$

$$\mu^{(1)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T_c \sum_{\omega_{c'}} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega')$$

$$\left[\frac{\mu^{(1)}}{[\ ]_0'} + \frac{\varepsilon' + \mu^{(0)}}{[\ ]_0'^2}\left(2(i\omega' - f^{(0)})f^{(1)} + 2(\varepsilon' + \mu^{(0)})\mu^{(1)}\right) + \frac{\varepsilon' + \mu^{(0)}}{[\ ]_0'^2}|\Sigma_2^{(1/2)}|^2\right] +$$

$$+ \frac{T_c - T}{T_c} T_c \left[\frac{\partial}{\partial T} T \sum_{\omega'} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega') \frac{\varepsilon' + \mu^{(0)}}{[\ ]_0'}\right]_{T=T_c}, \quad \text{(III. 2.14)}$$

$$\Sigma_2^{*(1)}(i\omega, \mathbf{p}, R) = -T_c \sum_{\omega_c'} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega')$$

$$\left[\frac{\Sigma_2^{*(1)}(i\omega', \mathbf{p}', \mathbf{R})}{[\ ]_0'} - \frac{i}{m^*} \frac{i\omega' - f^{(0)}}{[\ ]_0'^2} p_1' O_i^* \Sigma_2^{(1/2)*}\right] \quad \text{(III. 2.15)}$$

(III. 2.11.)-et figyelembe véve írhatjuk, hogy

$$f^{(1)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = g(i\omega, \mathbf{p}) \frac{T_c - T}{T_c} + h(i\omega, \mathbf{p})|\Delta(\mathbf{R})|^2 \quad \text{(III. 2.16)}$$

$$\mu^{(1)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = \nu(i\omega, \mathbf{p}) \frac{T_c - T}{T_c} + \Pi(i\omega, \mathbf{p})|\Delta(\mathbf{R})|^2 \quad \text{(III. 2.17)}$$

és (III. 2.13.), (III. 2.14.)-be behelyettesítve a g, h, Π és ν függvényekre a következő egyenletek adódnak:

$$g(i\omega, \mathbf{p}) = -T_c \sum_{\omega_c'} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega')$$

$$\left[\frac{g(i\omega', p')}{[\ ]_0'} + \frac{2(i\omega' - f^{(0)})}{[\ ]_0'^2}\left((i\omega' - f^{(0)})g + (\varepsilon' + \mu^{(0)})\nu\right) + \frac{i\omega'/T_c}{1 + \exp\left(\frac{-i\omega'}{T_c}\right)} \frac{i\omega' - f^{(0)}}{[\ ]_0'}\right] \quad \text{(III. 2.18)}$$

$$h(i\omega, \mathbf{p}) = -T_c \sum_{\Phi_{c'}} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega')$$

$$\left[\frac{h(i\omega')}{[\ ]_0'} + \frac{2(i\omega' - f^{(0)})}{[\ ]_0'^2}\left((i\omega' - f^{(0)})h + (\varepsilon' + \mu^{(0)})\Pi\right) + \frac{|\Phi(i\omega')|^2}{[\ ]_0'^2}(i\omega' - f^{(0)})\right] \quad \text{(III. 2.19)}$$

$$\nu(i\omega, \mathbf{p}) = -T_c \sum_{\omega_c'} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega')$$

$$\left[-\frac{\nu(i\omega', p')}{[\ ]_0'} + \frac{2(\varepsilon' + \mu^{(0)})}{[\ ]_0'^2}\left((i\omega' - f^{(0)})g + (\varepsilon' + \mu^{(0)})\nu\right) + \frac{i\omega'/T_c}{1 + \exp\left(\frac{-i\omega'}{T_c}\right)} \frac{\varepsilon' + \mu^{(0)}}{[\ ]_0'}\right] \quad \text{(III. 2.20)}$$

$$\Pi(i\omega, \mathbf{p}) = -T_c \sum_{\omega'} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega')$$

$$\left[-\frac{\Pi(i\omega', p')}{[\ ]_0'} + \frac{2(\varepsilon' + \mu^{(0)})}{[\ ]_0'^2} \left((i\omega' - f^{(0)}) h + (\varepsilon' + \mu^{(0)}) \Pi \right) + \frac{|\Phi(i\omega', p')|^2}{[\ ]_0'^2} (\varepsilon' + \mu^{(0)}) \right] \tag{III. 2.21}$$

Kérdés, hogy a $\Sigma_2^{*(1)}$-re vonatkozó (III. 2.15.) egyenlet ad-e információt az eddig még határozatlan $\Delta(\mathbf{R})$ függvényre. Szorozzuk meg a (III. 2.15.) egyenlet mindkét oldalát $\frac{\Phi^*(i\omega, p)}{[\ ]_0}$-lal, integráljuk $\mathbf{p}$-re és szummázzuk ω-ra, majd használjuk ki (III. 2.12.)-t:

$$\sum_{\omega} \int d\mathbf{p} \frac{\Phi^*(i\omega, p)}{[\ ]_0} \Sigma_2^{*(1)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T_c \sum_{\omega} \sum_{\omega'}' \int d\mathbf{p}' \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3}$$

$$V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega') \frac{\Phi^*(i\omega, p)}{[\ ]_0}$$

$$\left[\frac{\Sigma_2^{*(1)}(\mathbf{p}'\mathbf{R})}{[\ ]_0'} - \frac{i}{m^*} \frac{i\omega' - f^{(0)}(i\omega', p')}{[\ ]_0'^2} p_i' O_i^* \Delta^*(R) \Phi^*(i\omega', \mathbf{p}') \right] =$$

$$= \sum_{\omega'}' \int d\mathbf{p}' \Phi^*(i\omega', \mathbf{p}') \frac{\Sigma_2^{*(1)}(i\omega', \mathbf{p}', \mathbf{R})}{[\ ]_0'} -$$

$$- \frac{i}{m^*} \sum_{\omega'}' \int d\mathbf{p}' (\Phi^*(i\omega', \mathbf{p}'))^2 \frac{i\omega' - f^{(0)}(i\omega', p')}{[\ ]_0'^2} p_i' O_i^* \Delta^*(R)$$

Megjegyezzük, hogy az utolsó lépésben $V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega')$ $\mathbf{p}-\mathbf{p}'$-ben és $i\omega - i\omega'$-ben való párosságát is kihasználtuk. Látszik, hogy a bal oldal és a jobb oldal első tagja kifejtik egymást és marad

$$\sum_{\omega} \int d\mathbf{p} (\Phi^*(i\omega, \mathbf{p}))^2 \frac{i\omega - f^{(0)}}{[\ ]_0^2} p_i O_i^* \Delta^*(R) = 0.$$

$(i\omega - f^{(0)})\omega$-ban páratlan függvény lévén (Σ_2 és így Φ ω-függése párosnak választható ez a kiejezés Δ-tól függetlenül zérus, $\Delta(\mathbf{R})$-re semmilyen megkötést nem ad.

Vizsgáljuk meg $\Sigma_2^{(3/2)*}$-ra vonatkozó egyenletet, mely (III. 2.6.)-nak a harmadrendűen kicsiny mennyiségekre vonatkozó részéből kapható

$$\Sigma_2^{(3/2)*}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T_c \sum_{\omega'}' \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega')$$

$$\left[\frac{\Sigma_2^{(3/2)*}}{[\ ]_0'} - \frac{2(i\omega' - f^{(0)}) f^{(1)} + 2(\varepsilon' + \mu^{(0)}) \mu^{(1)}}{[\ ]_0'^2} \Sigma_2^{(1/2)*} - \right.$$

$$\left. - \frac{\Sigma_2^{(1/2)} |\Sigma_2^{(1/2)}|^2}{[\ ]_0'^2} + \frac{1}{2m^{*2}} (\mathbf{p}_i' \mathbf{O}_i^*)^2 \Sigma_2^{(1/2)*} \frac{1}{[\ ]_0'^2} \right] -$$

$$- \frac{T_c - T}{T_c} T_c \left[-\frac{\partial}{\partial_T} T \sum_{\omega'}' \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \cdot V(\mathbf{p}-\mathbf{p}', i\omega - i\omega') \frac{\Sigma_2^{(1/2)*}}{[\ ]_0} \right]_{T=T_c}$$

Szorozzuk a jobb és bal oldalt $\frac{1}{[\ ]_0}\Phi^*(i\omega, p)$-vel, és integráljuk **p**-re, szummázzunk ω-ra és használjuk ki (III. 2.12.)-t. Ekkor azt találjuk, hogy a bal oldal és a jobb oldal első tagja kiejti egymást és marad*

$$\sum_{\omega'}\int d\mathbf{p}'\left[-\frac{2(i\omega'-f^{(0)})f^{(1)}+2(\varepsilon'+\mu^{(0)})\mu^{(1)}}{[\ ]_0'^2}(\Phi^*(i\omega',\mathbf{p}'))^2\Delta^*(\mathbf{R})-\right.$$

$$-\frac{(\Phi^*)^2|\Phi|^2}{[\ ]_0'^2}|\Delta(\mathbf{R})|^2\Delta^*(\mathbf{R})+\frac{1}{2m^{*2}}p_i'p_j'\frac{(\Phi^*)^2}{[\ ]_0'^2}O_i^*O_j^*\Delta^*(\mathbf{R})-$$

$$\left.-\frac{T_c-T}{T_c}\frac{i\omega_c'}{1+\exp\left(\frac{-i\omega_c'}{T_c}\right)}\frac{(\Phi^*)^2}{[\ ]_0'}\Delta^*(\mathbf{R})\right]=0$$

Behelyettesítve $f^{(1)}$ és $\mu^{(1)}$ (III. 2.16.) és (III. 2.17.) felbontását, a következő alakra jutunk

$$\frac{a}{2m^*}\left(\nabla_{\mathbf{R}}+\frac{2ie}{c}A(\mathbf{R})\right)^2\Delta^*(\mathbf{R})+\left[b\frac{T_c-T}{T_c}-d|\Delta(\mathbf{R})|^2\right]\Delta^*(R)=0$$

ahol

$$a=\frac{1}{3m^*}\sum_{\omega_c}\int d\mathbf{p}\,p^2\frac{(\Phi^*)^2}{[\ ]_0^2} \qquad \text{(III. 2.22)}$$

$$b=-\sum_{\omega_c}\int d\mathbf{p}\frac{(\Phi^*)^2}{[\ ]_0}\left[\frac{(i\omega_c/T_c)}{1+\exp\left(\frac{-i\omega_c}{T_c}\right)}+\frac{2(i\omega-f^{(0)})g+2(\varepsilon+\mu^{(0)})v}{[\ ]_0}\right] \qquad \text{(III. 2.23)}$$

$$d=\sum_{\omega_c}\int d\mathbf{p}\frac{(\Phi^*)^2}{[\ ]_0^2}[|\Phi|^2+2(i\omega-f^{(0)})h+2(\varepsilon+\mu^{(0)})\Pi]. \qquad \text{(III. 2.24)}$$

Az áram kifejezését megkapjuk, ha (III. 2.11.)-et (III. 2.3.)-ba helyettesítjük

$$\mathbf{j}(R)=C\left[-\frac{ie}{m}\left(\Delta^*(\mathbf{R})\frac{\partial\Delta}{\partial\mathbf{R}}-\Delta(\mathbf{R})\frac{\partial\Delta^*}{\partial\mathbf{R}}\right)-\frac{4e^2}{m^*c}\mathbf{A}(\mathbf{R})|\Delta(\mathbf{R})|^2\right],$$

ahol

$$C=T_c\frac{1}{3m^*}\sum_{\omega_c}\int\frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3}\frac{p^2|\Phi|^2}{[\ ]_0^2}\frac{m}{m^*}.$$

* Kihasználjuk a

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(T\sum_{\omega}\ldots\right)=\frac{1}{T}\sum_{\omega}\frac{i\omega}{1+e^{-i\omega/T}}\ldots \text{ egyenlőséget is.}$$

Ha bevezetjük a $\psi(\mathbf{R})$ rendparamétert a $\psi(\mathbf{R}) = \sqrt{C}\Delta(\mathbf{R})$ választással, akkor az

$$\frac{1}{2m}\left(\nabla_{\mathbf{R}} + \frac{2ie}{c}\mathbf{A}(\mathbf{R})\right)^2 \psi^*(\mathbf{R}) + \left[\alpha_c' \frac{T_c - T}{T_c} - \beta_c |\psi(\mathbf{R})|^2\right] \psi^*(\mathbf{R}) = 0$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{R}) = -\frac{ie}{m}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \mathbf{R}}\right) - \frac{4e^2}{mc}\mathbf{A}(\mathbf{R})|\psi(\mathbf{R})|^2;$$

$$\alpha_c' = \frac{b}{a}\frac{m^*}{m}, \quad \beta_c = \frac{d}{ac}\frac{m^*}{m},$$

egyenletekhez jutunk, melyek (I. 8.), (I. 9.)-cel azonosak (ha azokba $e^* = 2e$-t írunk, természetesen). Így tehát bebizonyítottuk, hogy a Ginzburg—Landau egyenletek eredeti formájukban érvényesek erős csatolású, izotróp szupravezetők esetében is, valamint explicit kifejezéseket nyertünk az egyenletek paramétereire ((III. 2.22.)—(III. 2.24.) kiegészítve Φ stb. egyenleteivel.) Az eredmény első része lényegében annak a következménye, hogy $T \simeq T_c$ esetén $\Sigma_2^{(1/2)}(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R})$ R-függő és $(i\omega, \mathbf{p})$-függő tényezők szorzataként adódik, ami azt a fizikai tényt tükrözi, hogy a pár relatív- és tömegközépponti mozgása függetlenné válik a lokalitásnak megfelelően. A paraméterek kifejezéseinek diszkussziójára a következő pontban térünk rá.

*

III. 3. *Az erős csatolású Ginzburg—Landau egyenletek paramétereinek diszkussziója*

Az α_c', β_c paraméterek az energiafüggő $\Phi(\omega)$, $f^{(0)}(\omega)$, stb., függvények segítségével vannak kifejezve, melyek a mágneses térerősségtől függetlenek, és a térmentes ($H = 0$) esetnek megfelelő erős csatolású probléma leírását adják T_c közelében. Az α_c', β_c-re kapott kifejezéseink átmennek a Gorkov-féle, (II. 1.9.)-ben megadott képletekbe, ha a retardációs és csillapodási effektusokat elhanyagoljuk, ami a gyenge csatolású esetre való áttérést jelenti. Felmerül a kérdés, hogy milyen mértékű a paraméterek numerikus értékeinek eltérése a Gorkov-féle képletek adta értékektől, azaz milyen mérvű a retardációs és csillapodási effektusok hatása α_c' és β_c értékeire? Másrészt pedig kérdés, hogy a megadott formulák a kísérleti eredményekkel összhangban vannak-e?

A formulák kiértékelése igen hosszadalmas numerikus számolást igényel. Mivel azonban, mint említettük, a paraméretek az $A = 0$ esetnek megfelelő problémában is szereplő függvényekkel vannak kifejezve, bizonyos információt, pontosabban a két paraméter egy kombinációját *Swihart*, *Scalapino* és *Wada* [28] munkájában közölt számolási eredményekből kikövetkeztethetjük. Az említett szerzők ólom esetére numerikusan meghatározták a zérus hőmérsékleti kondenzációs energiát, $H_c^2(0)/8\pi$-t és $24\,900 \pm 2000$ erg/cm^3 értéket kaptak. Ismeretes, hogy $H_c(T)$ hőmérsékletfüggése erős csatolású szupravezetőkre hasonlóképpen, mint gyenge csatolásúakra, jó közelítésben $H_c(T) = H_c(0)\left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right)$, [28] és így $H_c^2(0)/8\pi$ kapcso-

latba hozható az α_c', β_c paraméterek egy kombinációjával. Nevezetesen, (I. 7) felhasználásával

$$\frac{H_c^2(0)}{8\pi} = \frac{\alpha_c'^2}{8\beta_c}. \qquad \text{(III. 3.1)}$$

További információt, pontosabban $H_{c_2}\left(=\alpha_c' \cdot \frac{mc}{eh}\frac{T_c - T}{T_c}\right)$ numerikus értékét Pb esetére *Yorke* és *Bardasis* [14], valamint *Eilenberger* és *Ambegaokar* [13] cikkéből vehetjük. Az említett szerzők 1967-ben szintén leszármaztatták az erős csatolású Ginzburg—Landau egyenleteket és más módszerrel* ugyanazon eredményre jutottak, mint a szerző 1966-os cikkében. Ami a numerikus számolást illeti, *Yorke* és *Bardasis* a linearizált első Ginzburg—Landau egyenlet (gapegyenlet) sajátértékproblémájának numerikus megoldásával meghatározták H_{c_2}-t, *Eilenberger* és *Ambegaokar*nak sikerült H_{c_2} kifejezését olyan módon átalakítani, hogy a fellépő integrálok az erős csatolású probléma bizonyos paramétereinek megfigyelt és BCS értékeivel legyenek közelítőleg kifejezve. Így a következő számított értékek állnak rendelkezésünkre Pb esetén:

$$-\left.\frac{dH_{c_2}}{dT}\right|_{T_c} \text{ gauss/°K}$$

84—93**	Yorke, Bardasis
100	Eilenberger, Ambegaokar

A BCS—Gorkov értékek az említett két mennyiségre ólom esetében a következők:

$H_c^2(0)/8\pi$ erg/cm³	$-\left.\frac{dH_{c_2}}{dT}\right\|_{T_c}$ gauss/°K
31 000 ± 2000	56,

azaz az erős csatolású és BCS—Gorkov értékek eltérése 20, illetve 100%.

Ami a kísérleti eredményeket illeti, ismeretes H_c [34] és $H_{c_3}/H_c|_{T_c}$ [35], [36], [37] kísérleti értéke ólom esetében. Így $H_c^2(0)/8\pi|_{kis} = 25\,630 \pm 3$ erg/cm³ adódik, $H_{c_3}/H_c|_{T_c}$-re pedig különböző szerzők a következő értékeket adják meg:

$H_{c_3}/H_c\|_{T_c}$	
0,89	Cardona, Rosenblum [35]
0,84	Fisher [36]
0,59	Smith, Cardona [37].

* Ez a módszer *Gorkov* eljárásának általánosítása. A mi módszerünkkel ellentétben, csak akkor alkalmazható, ha a sajátenergiák impulzusfüggését a kiindulástól kezdve elhanyagoljuk, tehát alkalmatlan anizotróp effektusok tárgyalására, amire a következő fejezetben térünk rá.

** A két különböző elméleti érték a g^2_{long}/g^2_{tranzv} hányados két különböző értékének felel meg, ahol $g_\lambda(\lambda = \text{long., tranzv.})$ a konstansnak feltételezett elektron — fonon csatolási állandó.

H_{c3}/H_c-ből H_{c3}/H_{c2} ismeretében H_{c2}/H_c-re következtethetünk és így mód nyílhat az elmélet és kísérlet összehasonlítására. A H_{c3}/H_{c2} hányadosról már szó volt az I. fejezetben. Ott megállapítottuk, hogy csak a Ginzburg—Landau egyenletek és a határfeltétel *alakján* múlik az az eredmény [22], hogy

$$\frac{H_{c3}}{H_{c2}} = 1{,}7 \qquad \text{(III. 3.2)}$$

Érvényes-e (III. 3.2) erős csatolású szupravezetők esetében is? A Ginzburg—Landau egyenletek változatlan alakúak, ezt láttuk az előző pontban. A következő pontban pedig bebizonyítjuk, hogy a határfeltétel sem változik az erős csatolású effektusok figyelembevételének hatására. Így tehát a (III. 3.2.) kifejezés érvényes erős csatolású szupravezetőkre is. Ezután az elmélet és kísérlet összehasonlítása már elvégezhető és a következő eredményt kapjuk:

	$-\left.\frac{dH_{c2}}{dT}\right\|_{T_c}$ gauss/°K	$\varkappa$
kísérlet	101	0,33
erős csatl. elm.	94,3	0,30
BCS—Gorkov	56	0,16

Minthogy $\left.\frac{dH_{c2}}{dT}\right|_{T_c} = \frac{mc}{e\hbar T_c}\cdot\alpha_c'$ és $\varkappa = \frac{mc}{2^{3/2}e\hbar}\sqrt{\frac{\beta_c}{\pi}}$, ezekkel lényegében az α_c', β_c paraméterek értékeit adtuk meg. A táblázatban feltüntetett számok a kísérleti és elméleti értékeknél a különböző, már idézett, adatok középértékét jelölik. Látható, hogy míg az erős csatolású számított értékek a kísérleti eredményekkel jó egyezésben vannak, a BCS—Gorkov értékektől való eltérés jelentős.

*

III. 4. *A határfeltétel levezetése*

A fenomenologikus Ginzburg—Landau elméletből adódó határfeltétel a rendparaméter normális deriváltjának eltűnését írja elő a határfelületen (l. I. fejezet), ami elégséges feltétele annak, hogy a határfelületen átfolyó áram zérus legyen. Tehát

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{2ie}{c}\mathbf{A}\right)_n \psi(\mathbf{r}) = 0 \qquad \text{(III. 4.1)}$$

ahol n a határfelületre merőleges komponenst jelöli. Az előző pontokban arra az eredményre jutottunk, hogy a Ginzburg—Landau egyenletek erős csatolású szupravezetők esetén is érvényesek T_c-hez közeli hőmérsékletek esetén. Hasonló módon, a mikroszkopikus elméletből kiindulva kell azt is megvizsgálnunk, hogy változik-e a határfeltétel a retardációs effektusok miatt, vagy nem. Abrikoszov eljárását [38] fogjuk általánosítani, aki gyenge csatolású szupravezetőkre levezette a határfeltételt is, szupravezető féltér-geometriát tételezve fel.

A szupravezető az $x>0$ félteret tölti ki. Legyen a vektorpotenciál y irányú és csak x-től függjön:

$$H_0 = H_z = \frac{\partial A_y}{\partial x}, \quad H_x = H_y = 0,$$

$$A_y = H_0(x - x_0).$$

A határfeltételt Abrikoszov a Green függvényekre írja elő, mégpedig:

$$G_\omega(\mathbf{r}; 0, y', z') = G_\omega(0, y, z; \mathbf{r}') = 0$$

és hasonlóan $F_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$-re is. Ez azt jelenti, hogy a határfelületen nem keletkezik és nem tűnik el elektron, azaz nincs töltés áramlás. Nyilvánvaló, hogy egy ilyen problémát vegyes- vagy impulzus reprezentációban tárgyalni igen nehézkes, ezért mi is, eltérve a dolgozat eddigi formalizmusától, a Gorkov-féle utat követjük, melyet a II. 1. pontban vázoltunk.

A határfeltételt kielégítő normálállapoti Green függvény kváziklasszikus közelítésben

$$\tilde{G}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = [G^0_\omega(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - G^0_\omega(|\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}'|)] \cdot e^{\frac{ie}{2c}[A(x)+A(x')](y-y')} \qquad \text{(III. 4.2)}$$

alakú, ahol $\bar{r}' = (-x', y'z')$ és G^0_ω az $A = 0$ esetnek megfelelő normál állapoti Green függvény. A (III. 4.2.) Green függvény ugyanazt az egyenletet elégíti ki, mint a végtelen tér esetére vonatkozó, a II. 1. pontban bevezetett $\tilde{G}$ Green függvény, ha feltételezzük, hogy

$$A(-x') = A(x').$$

Mivel minket csak az $x'>0$ térrész érdekel, egy ilyen feltevés nem korlátozza az általánosságot. Meg kell jegyeznünk, hogy a Gorkov-féle módszer csak azzal a már kezdetben kihasználásra kerülő feltevéssel alkalmazható az erős-csatolású probléma tárgyalására, hogy a sajátenergiáknak a relatív koordinátától való függése δ-függvényszerű, azaz impulzusfüggésük elhanyagolható. Ezt tehát feltesszük a továbbiakban és ez a feltevés jogos is, amint erről már szó volt: az erős csatolás legnagyobbrészt abban nyilvánul meg, hogy a sajátenergiás részek erősen frekvenciafüggőek. Ekkor a „gapegyenlet" a következő lesz:

$$\Sigma^*_2(i\omega, \mathbf{R}) = -T \sum_{\omega'} V(i\omega - i\omega') F^+_{\omega'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}) \cong$$

$$\cong -T \sum_{\omega'} V(i\omega - i\omega') \int_{x'>0} d\mathbf{R}' \tilde{G}_{-\omega'}(\mathbf{R}', \mathbf{R}) \cdot \tilde{G}_{\omega'}(\mathbf{R}', \mathbf{R}) \Sigma^*_2(i\omega', R') \qquad \text{(III. 4.3)}$$

$\tilde{G}_\omega$ (III. 4.2) kifejezésében szereplő $G^0_\omega(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ Green függvény a normál rendszer Green függvénye zérus mágneses térnél. Ha az elektron-fonon kölcsönhatást kikapcsoljuk, akkor ez a szabad rendszer (II. 1.7) képletekkel megadott Green függvényébe megy át. Az elektron-fonon kölcsönhatás hatása a Σ_1 sajátenergián keresztül érvényesül. Ennek ω-ban páros része a kémiai potenciálhoz ad járulékot és ω-füg-

gése elhanyagolható [25], páratlan részével kapcsolatos az ún. renormálási együttható.

$$Z^N(i\omega) = 1 - \frac{f^N(i\omega)}{i\omega},$$

ahol $f^N(i\omega)$ a $\Sigma_1(i\omega)$ sajátenergia ω-ban páratlan része normál rendszer és zérus mágneses tér esetén. Fellépte miatt az $[i\omega - \varepsilon(p)]^{-1}$ szabad részecske propagátor az $[i\omega Z^N(i\omega) - \varepsilon(p)]^{-1}$ propagátorba megy át, melynek Fourier transzformáltját kell képezni. Minthogy $Z^N(i\omega) \cong 1$ minden ω-ra [14], ezért egyszerűen

$$G^0_\omega(r) = \begin{cases} -\dfrac{m}{2\pi r} e^{ip_0 r} e^{-\frac{|Z^N(i\omega)\omega| r}{v}}, & \omega > 0 \\ -\dfrac{m}{2\pi r} e^{-ip_0 r} e^{-\frac{|Z^N(i\omega)\omega| r}{v}}, & \omega < 0 \end{cases} \qquad \text{(III. 4.4)}$$

$Z^N(i\omega) = 1$ esetén ezt a függvényt a II. 1. pontban diszkutáltuk és megállapítottuk, hogy a ξ_0 koherenciahossznak megfelelő távolság után levág kis ω-k esetén. $Z^N(i\omega) > 1$ ezt a levágási hosszat csökkenti.

(III. 4.2)-t (III. 4.3)-ba behelyettesítve kapjuk

$$\Sigma_2^*(i\omega, \mathbf{R}) = -T \sum_{\omega'} V(i\omega - i\omega') \int_{x'>0} d\mathbf{R}' [G^0_{\omega'}(|\mathbf{R}' - \mathbf{R}|) \cdot G^0_{-\omega'}(|\mathbf{R}' - \mathbf{R}|) +$$

$$+ G^0_{\omega'}(|\bar{\mathbf{R}}' - \mathbf{R}|) G^0_{-\omega'}(|\bar{\mathbf{R}}' - \mathbf{R}|)] \exp\left\{\frac{ieH_0}{c}(x + x' - 2x_0)(y - y')\right\} \cdot \Sigma_2^*(i\omega', \mathbf{R}') \qquad \text{(III. 4.5)}$$

A ki nem írt $G^0_{\omega'}(|\mathbf{R}' - \mathbf{R}|) G^0_{-\omega'}(|\bar{\mathbf{R}}' - \mathbf{R}|)$ típusú két szorzat (III. 4.4)-ből láthatóan $e^{ip_0[|\mathbf{R}' - \mathbf{R}| - |\bar{\mathbf{R}}' - \mathbf{R}|]}$ oszcilláció faktort tartalmaz, mely csak akkor vezet nem zérus eredményhez az integrálás révén, ha $[|\mathbf{R}' - \mathbf{R}| - |\bar{\mathbf{R}}' - \mathbf{R}|] \lesssim p_0^{-1}$, ez a feltétel csak az $x' = 0$ vagy $x = 0$ körüli p_0^{-1} kiterjedésű, tehát atomi méretű, rétegben teljesül. Így ezek a tagok elhanyagolhatók.

$\Sigma_2^*(i\omega, \mathbf{R})$-re olyan megoldást keresünk, mely ω-n kívül csak x-től függ. Mivel a Ginzburg—Landau tartományban ξ_0 nagyságrendű távolságon minden érdekes mennyiség lassan változik, a (III. 4.5) képletben mind a mágneses térerősséget tartalmazó exponenciálist, mind $\Sigma_2^*(i\omega', x')$-t kifejthetjük x körül $(x - x')$ szerint:

$$\exp\left\{\frac{ieH_0}{c}(x + x' - 2x_0)(y - y')\right\} \cong 1 + \frac{ieH_0}{c} 2(x - x_0)(y - y') -$$

$$- \frac{1}{2}\left(\frac{2eH_0}{c}\right)^2 (y - y')^2 (x - x_0)^2,$$

$$\Sigma_2^*(i\omega', x') = \Sigma_2^*(i\omega', x) + \frac{d\Sigma_2^*(i\omega', x)}{dx}(x' - x) + \frac{1}{2}\frac{d^2\Sigma_2^*(i\omega', x)}{dx^2}(x' - x)^2.$$

Behelyettesítve (III. 4.5)-be, az exponenciális kifejtéséből az elsőrendű tag integrálásnál zérust ad, mivel y' szerint az egész térre integrálni kell és az integrandus

páratlan függvény. (III. 4.4)-et felhasználva kapjuk:

$$\Sigma_2^*(i\omega, x) = -T \sum_{\omega'} V(i\omega - i\omega') \int_{x'>0} d\mathbf{R}' \cdot$$

$$\cdot \left[\left(\frac{m}{2\pi |\mathbf{R}-\mathbf{R}'|} \right)^2 e^{-\frac{2|\omega' Z(i\omega')||\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}{v}} + \left(\frac{m}{2\pi |\mathbf{R}-\bar{\mathbf{R}}'|} \right)^2 e^{-\frac{2|\omega' Z(i\omega')||\mathbf{R}-\bar{\mathbf{R}}'|}{v}} \right] \cdot$$

$$\cdot \left\{ \Sigma_2^*(i\omega' x) + \frac{d\Sigma_2^*(i\omega', x)}{dx}(x'-x) + \frac{1}{2}\frac{d^2\Sigma_2^*(i\omega', x)}{dx^2}(x'-x)^2 - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2}\left(\frac{2eH_0}{c} \right)^2 (y'-y)^2 \cdot (x-x_0)^2 \Sigma_2^*(i\omega', x) \right\} \qquad \text{(III. 4.6)}$$

Most vizsgáljuk meg a (III. 4.6) egyenletben rendre Σ_2^*, $d\Sigma_2^*/dx$ és $d^2\Sigma_2^*/dx^2$ együtthatóinak függését x-től. A kifejtés nullarendű tagja (Σ_2^*) az

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} dy'\, dz' \int_{x'>0} dx' \left[\frac{e^{-\frac{2|\omega' Z|\,|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}{v}}}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^2} + \frac{e^{-\frac{2|\omega' Z|\,|\mathbf{R}-\bar{\mathbf{R}}'|}{v}}}{|\mathbf{R}-\bar{\mathbf{R}}'|^2} \right] =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} dy'\, dz' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{e^{-\frac{2|\omega' Z|\,|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}{v}}}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^2} \qquad \text{(III. 4.7)}$$

tényezővel van megszorozva. (III. 4.7) jobb oldalán álló kifejezés mutatja, hogy ez egy x-től független térfogati tag: az x' szerinti integrálás is az egész $(-\infty, \infty)$ tartományra történik.

Az integrálás egyszerűen elvégezhető és kapjuk:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int\int dx'\, dy'\, dz' \frac{e^{-\frac{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}{r_{\omega'}}}}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^2} = 4\pi r_{\omega'} \qquad \text{(III. 4.8)}$$

ahol bevezettük az $r_{\omega'} = 2|\omega' Z(i\omega')|/v$ jelölést.

Most térjünk át az elsőrendű tag x-függésének vizsgálatára. (III. 4.6)-ban $d\Sigma_2^*/dx$ a következő szorzótényezőt tartalmazza:

$$J_{\omega'}(x) = \int_{-\infty}^{\infty}\int dy'\, dz' \left[\int_{x'>0} dx' \frac{x'-x}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^2} e^{-\frac{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}{r_{\omega'}}} + \int_{x'>0} dx' \frac{x'-x}{|\mathbf{R}-\bar{\mathbf{R}}'|^2} e^{-\frac{|\mathbf{R}-\bar{\mathbf{R}}'|}{r_{\omega'}}} \right] =$$

$$= 2\int_{-\infty}^{\infty}\int dy'\, dz' \int_{x}^{\infty} dX \frac{X-x}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^2} e^{-\frac{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}{r_{\omega'}}}, \qquad \text{(III. 4.9)}$$

ahol most $|\mathbf{R}-\mathbf{R}'| = [X^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2]^{1/2}$. Hengerkoordinátákra áttérve a

$$J_{\omega'}(x) = 4\pi \int_0^{\infty} r\, dr \int_x^{\infty} dX \frac{X-x}{X^2+r^2} e^{-\frac{(X^2+r^2)^{1/2}}{r_{\omega'}}}$$

integrálhoz jutunk, ahol $r = [(y-y')^2+(z-z')^2]^{1/2}$. Az r-szerinti integrálást elvégezve kapjuk, hogy

$$J_{\omega'}(x) = -4\pi \int_x^\infty (X-x)\,Ei(-X/r_{\omega'})\,dX, \qquad \text{(III. 4.10)}$$

ahol $Ei(y)$ az integrálexponenciális függvény. (III. 4.10) alapján $J_{\omega'}(x)$ következő tulajdonságai láthatók be: az $x=0$ helyen $J_{\omega'}(0)=\pi r_{\omega'}^2$ utána $J_{\omega'}(x)$ csökken és nagy $x/r_{\omega'}$ értékekre exponenciálisan levág:

$$J_{\omega'}(x) \cong 2\pi r_{\omega'}^2 \frac{e^{-x/r_{\omega'}}}{x/r_{\omega'}}, \quad \text{ha} \quad x \gg r_{\omega'}$$

A karakterisztikus hossz, mely $J_{\omega'}(x)$ levágását jellemzi, $r_{\omega'} = \frac{2}{v}|(2n+1)\pi T Z(i\omega_n')|$. Ez $n=0$ esetén egységnyi nagyságrendű faktortól eltekintve megegyezik a ($Z(0)$-lal renormált) BCS koherenciahosszal, ε_0-lal, mely a Ginzburg—Landau elméletben kicsiny távolságnak számít. $J_{\omega'}(x)$ tehát közelítőleg δ-függvényszerű az $x=0$ hely környékén:

$$J_{\omega'}(x) = C\delta(x). \qquad \text{(III. 4.11)}$$

ahol C a δ-függvény erőssége:

$$C = \int_0^\infty J_{\omega'}(x)\,dx = \iint_{-\infty}^{\infty} dy'\,dz' \int_0^\infty dX \frac{X^2}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^2} \cdot e^{-\frac{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}{r_{\omega'}}} = \frac{4\pi}{3} r_{\omega'}^3. \qquad \text{(III. 4.12)}$$

A másodrendű tag, $\frac{1}{2}\frac{d^2\Sigma_2^*}{dx^2}$, együtthatója a következő:

$$\iint_{-\infty}^{\infty} dy'\,dz' \int_{x'>0} dx' \left[\frac{e^{-\frac{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}{r_{\omega'}}}}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^2} + \frac{e^{-\frac{|\mathbf{R}-\bar{\mathbf{R}}'|}{r_{\omega'}}}}{|\mathbf{R}-\bar{\mathbf{R}}'|^2}\right](x'-x)^2 =$$

$$= \iint_{-\infty}^{\infty} dy'\,dz' \left[2\int_0^\infty \frac{X^2}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^2} e^{-\frac{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}{r_{\omega'}}} dX - 4x\int_x^\infty \frac{X-x}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^2} e^{-\frac{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}{r_{\omega'}}} dX\right] =$$

$$= \iiint_{-\infty}^{\infty} dy'\,dz'\,dX \frac{X^2}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^2} e^{-\frac{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}{r_{\omega'}}} - 2xJ_{\omega'}(x) = \frac{8\pi}{3} r_{\omega'}^3 - 2Cx\delta(x), \qquad \text{(III. 4.13)}$$

ahol kihasználtuk a (III. 4.9), (III. 4.10) és (III. 4.12) összefüggéseket. Látjuk, hogy (III. 4.13)-ban az első tag x-től független, térfogati tag, míg a második $x\delta(x)$ alakú lévén elhagyható.

Hasonlóképpen belátható az is, hogy (III. 4.6)-ban, a mágneses térerősséget tartalmazó kifejezésben $(x-x_0)^2\Sigma_2^*$ szorzója x-től független.

Ha most a kapott eredményeinket: (III. 4.8), (III. 4.11) és (III. 4.13)-at (III. 4.6)-ba behelyettesítjük és azt az $x=0$ hely egy kis környezetére kiintegráljuk, a

$$\left.\frac{d\Sigma_2^*(i\omega, x)}{dx}\right|_{x=0} = 0 \qquad \text{(III. 4.14)}$$

összefüggésre jutunk. Figyelembe véve a most is érvényes (III. 2.11) eredményt, mely szerint $\Sigma_2^*(i\omega, x) = \Phi^*(i\omega)\Delta^*(x)$, továbbá azt, hogy a geometria és vektorpotenciál megválasztása miatt $A_n = 0$, azt találjuk, hogy (III. 4.14) és (III. 4.1) megegyeznek. Így tehát erős csatolású szupravezetők esetére is érvényes a *Ginzburg* és *Landau* által bevezetett határfeltétel.

Megjegyezzük, hogy (III. 4.14) figyelembevételével $x > 0$ esetén a (III. 4.6) egyenlet a linearizált Ginzburg—Landau egyenletbe megy át.

*

IV. Kristály anizotrópia hatása szupravezetők mágneses térbeli viselkedésére

IV. 1. *Anizotrópia-effektusok szupravezetőkben*

A szupravezetés BCS-elméletében [2] ($A = 0$ esetén) a Fermi felület közelében konstans v effektív elektron-elektron kölcsönhatás és szférikus Fermi felület van feltételezve. A gap-egyenlet megoldása így izotrópnak adódik. Bizonyos kísérletek, mint pl. alagút-effektus Sn-ben [39] és Pb-ben [40], arra mutattak, hogy az említett feltevések nem mindig jogosultak és a gap-függvény szögfüggő lehet

$$\Delta \to \Delta(\mathbf{p})$$

amit egy konstanstól eltérő, szögfüggő $v(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ kölcsönhatás eredményezhet [41]. $v(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ szögfüggésének három forrása lehetséges: 1. az elektron-spektrum anizotrópiája, 2. a fonon spektrum anizotrópiája, 3. az elektron-fonon mátrixelem anizotrópiája. A gap-függvény anizotrópiájának konkrét számolása, a szerző tudomása szerint csak Pb esetére található meg az irodalomban (*Bennett* [42]). Bár nem az ólom a legerősebb anizotrópiát mutató szupravezető, azért esett mégis rá *Bennett* választása, mert sávszerkezete és fononspektruma jól ismert. Az elektron-fonon mátrixelem anizotrópiáját Bennett nem vette figyelembe azon indokolással, hogy arra vonatkozóan nincs megbízható eredmény az irodalomban. *Bennett* azt találta, hogy ólom esetében a gap-anizotrópia fő forrása a fonon-spektrum anizotrópiájában rejlik és nem az elektron spektrumában.

Ami a *mágneses térbeli viselkedést* illeti, anizotróp szupravezetőkre *Ginzburg* [15] adta meg a Ginzburg—Landau egyenletek általánosításait: az I. fejezetben ismertetett Ginzburg egyenleteket. Ezen egyenletekben az anizotrópia csak a skalár tömeg helyett megjelenő kifejezés tenzor voltában nyilvánul meg, ami anizotróp behatolási mélységhez és anizotróp felső kritikus mágneses térhez vezet. Sajnálatos módon a tömegtenzorra vonatkozó kísérleti adatok szempontjából az irodalom igen szegény. A behatolási mélység mérése nem könnyű, annak anizotrópiájára vonatkozó kísérleti adatok nem állnak rendelkezésre. *Tilley et al.* [43] mutattak arra rá, hogy H_{c_2} anizotrópiáján keresztül II. típusú szupravezetőknél az anizotrópia mint térfogati effektus jelentkezik és így valószínűleg sokkal könnyebben megfigyelhető. A linearizált első Ginzburg egyenletet vizsgálva az $m_{\mu\nu}$ tömegtenzor főtengely rendszerben y irányú mágneses tér és x irányú vektorpotenciál választással

$$H_{c_2} = \frac{c|\alpha|}{eh}(m_{xx}m_{zz})^{1/2} \qquad \text{(IV. 1.1)}$$

eredményt kaptuk. (IV. 1.1) kifejezhető a Ginzburg [15] által bevezetett anizotróp behatolási mélységgel:

$$H_{c_2} = \frac{4e}{hc} \lambda_x \lambda_z H_c^2, \tag{IV. 1.2}$$

ahol λ_x ill. λ_z a behatolási mélységek x ill. z irányú áram esetén és H_c a (nem anizotróp) kritikus mágneses tér. H_{c2} anizotrópiáját illetően csak Nb esetére ismeretesek kísérleti eredmények [43], [44]. Mivel azonban a Nb köbös szimmetriájú anyag, tömegtenzorának komponensei meg kell hogy egyezzenek egymással és így a Niobiumra vonatkozó Ginzburg egyenletek anizotrópiát nem mutatnak. Megjegyezzük, hogy az egyenletekben a rendparaméter negyedik deriváltját is figyelembe véve *Hohenberg* és *Werthamer* [45] értelmezni tudta a Nb H_{c2}-jének anizotrópiáját.

A Ginzburg egyenletek mikroszkopikus elméletből először *Gorkov* és *Melik—Barkhudarov* [16] által lettek levezetve, a Green függvényes formalizmus keretében anizotróp egységrészecske-spektrumot és $v(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ effektív elektron-elektron kölcsönhatást feltételezve.

A tömegtenzorra az

$$\frac{1}{m_{ij}} = \frac{3}{2\varepsilon_F} \int v_{p_i} v_{p_j} \Phi^2(p_F, \hat{p}) \frac{d\sigma_F}{v_F} \Big/ \int \frac{d\sigma_F}{v_F} \tag{IV. 1.3}$$

kifejezést kapták, ahol $\Phi(p_F, \hat{p})$ a gap-függvény impulzusfüggését jellemzi $T \lesssim T_c$-nél, $v_{p_i} = \dfrac{\partial \varepsilon(p)}{\partial p_i}$ és $d\sigma_F$ felületelem a Fermi felületen. Látható, hogy $A \neq 0$ esetén fellépő anizotrópia effektus nincs kötve a gap-függvény anizotrópiájához, ugyanis (IV. 1.3)-ból $v(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \text{konst.}$, $\Phi(\mathbf{p}) = \text{konst.}$ esetén is anizotróp tömegtenzort kapunk, melyet közvetlenül a v_{p_i} sebességek anizotrópiája eredményez.

A továbbiakban egy a Gorkov és Melik—Barkhudarovénál általánosabb vizsgálatot fogunk végezni arra vonatkozólag, hogy az elektronspektrum anizotrópiája mellett a fonon-spektrum és az elektron-fonon mátrixelem anizotrópiája hogyan befolyásolja szupravezetők mágneses térbeli viselkedését. E célból szükségünk lesz a fononkicserélődésből származó, a kristály anizotrópia hatását is figyelembe vevő effektív elektron-elektron kölcsönhatás kifejezésére. Ennek származtatására a következő pontban térünk rá.

*

IV. 2. *Effektív elektron-elektron kölcsönhatás származtatása az elektron-fonon kölcsönhatásból kiindulva, kristály anizotrópia figyelembevételével*

Mielőtt az anizotróp szupravezetők mágneses térbeli viselkedésének vizsgálatára rátérnénk, le kell származtatnunk az elektron-fonon kölcsönhatásból kiindulva, egy fonon-kicserélődést figyelembe véve, az effektív elektron-elektron kölcsönhatást, kristály anizotrópia figyelembevételével.

Az elektron-fonon matrixelem definíciója a következő [46]*

$$g(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda) = -\sqrt{\frac{N_c}{2\omega_{q\lambda} M_c}} < \mathbf{p}' | \nabla_i U_i | \mathbf{p} > \varepsilon_{q\lambda}, \qquad \text{(IV. 2.1)}$$

ahol $\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{p}' + \mathbf{K}$**, λ a polarizációs index, $\omega_{q\lambda}$ a fonon-módus frekvenciája, N_c az egységnyi térfogatra eső egységcellák száma, M_c egy ion tömege, i az elektron helyzetét jellemző index, $U_i = U(r_i)$ az elektron-ion kölcsönhatás potenciálja, $|p>$, $|p'>$ Bloch állapotfüggvények és $\varepsilon_{q\lambda}$ a fonon polarizációs vektor. Ha a

$$|p> = u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{pr}}$$

alakú Bloch függvényekben $u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$-t $\mathbf{p}$-től függetlennek tekintjük, ami a kristály-anizotrópia elhanyagolását jelenti, akkor (IV. 2.1)-ből látható, hogy az elektron-fonon mátrixelem csak az impulzus különbségétől függ,

$$g(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda) = g(\mathbf{p} - \mathbf{p}', \lambda). \qquad \text{(IV. 2.2)}$$

Írjuk a $|p>$ Bloch-függvényt a $w(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j)$ Wannier függvények szerint kifejtett alakba

$$|p> = \sum_j e^{i\mathbf{pR}_j} w(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) \qquad \text{(IV. 2.3)}$$

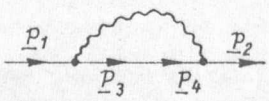
(IV. 2.3) behelyettesítésével (IV. 2.1) így írható

$$g(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda) = -\sqrt{\frac{N_c}{2\omega_{q\lambda} M_c}} \sum_{jk} e^{i\mathbf{pR}_j} \cdot e^{-i\mathbf{p}'\mathbf{R}_k} \varepsilon_{q\lambda} \int w^*(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k) \nabla_i U_i w(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r}_i \qquad \text{(IV. 2.4)}$$

Most térjünk rá az effektív elektron-elektron kölcsönhatás meghatározására. Egy fonon kicserélődést veszünk figyelembe hasonlóan ahhoz, mint ahogy azt a III. 1. pontban tettük, de az elektron-fonon mátrixelem $\mathbf{p}$ és $\mathbf{p}'$-től való függését illetően nem korlátozódunk a (IV. 2.2) alakra. Ekkor a Σ_1, Σ_2 sajátenergiás részek impulzusreprezentációban, Umklapp folyamatokat is figyelembe véve, a következőképpen írhatók fel***:

$$\Sigma_1(i\omega, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = -T \sum_{\omega'} \sum_{\substack{\mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4 \\ \mathbf{q}, \mathbf{K}, \mathbf{K}'}} \sum_{\lambda} g(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_3, \lambda) g(\mathbf{p}_4, \mathbf{p}_2, \lambda) \cdot$$

$$\cdot D_\lambda(i\omega - i\omega' \mathbf{q}) \delta_{\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_3 + \mathbf{q} + \mathbf{K}} \delta_{\mathbf{p}_4 - \mathbf{p}_2 - \mathbf{q} + \mathbf{K}'} G_{\omega'}(\mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4)$$



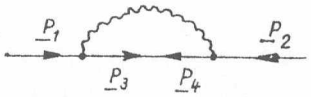
* A könnyebb áttekinthetőség kedvéért arra az egyszerű esetre szorítkozunk, amikor minden cellában csak egy-egy ion foglal helyet. Az általánosítás cellánként több ion esetére kézenfekvő.

** Adott $\mathbf{p}$ és $\mathbf{p}'$ esetén a $\mathbf{K}$ reciprok rácsvektor olyan, hogy $\mathbf{q}$ az első Brillouin zónába essen.

*** A Coulomb kölcsönhatásból származó részt most nem írtuk ki egyszerűség kedvéért; az is hasonlóan kezelhető, mint az elektron-fonon kölcsönhatásból származó rész.

$$\Sigma_2(i\omega, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = -T \sum_{\omega'} \sum_{\substack{\mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4 \\ \mathbf{q}, \mathbf{K}, \mathbf{K}'}} \sum_{\lambda}' g(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_3, \lambda) g(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_4, \lambda) \cdot$$

$$\cdot D_\lambda(i\omega - i\omega', \mathbf{q}) \delta_{\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_3, \mathbf{q}+\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_4, -\mathbf{q}+\mathbf{K}'} F_{\omega'}(\mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4)$$



Végezzünk el két összegzést a Kronecker δ-függvények segítségével, majd térjünk át a következő változókra:

1. Σ_1 egyenletében: $\mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)$; $\mathbf{p}' = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4)$;

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2; \quad \mathbf{P}' = \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4,$$

2. Σ_2 egyenletében: $\mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)$; $\mathbf{p}' = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4)$;

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2; \quad \mathbf{P}' = \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4.$$

Ekkor Σ_1 és Σ_2-re ugyanolyan jellegű egyenlet adódik, nevezetesen:

$$\left.\begin{matrix}\Sigma_1(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{P}) \\ \Sigma_2(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{P})\end{matrix}\right\} = -T \sum_{\omega'} \sum_{\mathbf{p}', \mathbf{K}-\mathbf{K}'} \sum_{\mathbf{K}+\mathbf{K}'} \sum_{\lambda} g\left(\mathbf{p} + \frac{1}{2}\mathbf{P}, \mathbf{p}' + \frac{1}{2}(\mathbf{P} - \mathbf{K} - \mathbf{K}'), \lambda\right) \cdot$$

$$\cdot g\left(\mathbf{p}' - \frac{1}{2}(\mathbf{P} - \mathbf{K} - \mathbf{K}'), \mathbf{p} - \frac{1}{2}\mathbf{P}, \lambda\right) D_\lambda\left(i\omega - i\omega', \mathbf{p} - \mathbf{p}' - \frac{1}{2}(\mathbf{K} - \mathbf{K}')\right) \left\{\begin{matrix} G_{\omega'}(\mathbf{p}', \mathbf{P} - \mathbf{K} - \mathbf{K}') \\ F_{\omega'}(\mathbf{p}', \mathbf{P} - \mathbf{K} - \mathbf{K}')\end{matrix}\right.$$

A sajátenergiás részeket vegyes reprezentációba transzformáljuk:

$$\Sigma_2(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T \sum_{\omega'} \sum_{\mathbf{p}', \mathbf{K}-\mathbf{K}'} \sum_{\mathbf{K}+\mathbf{K}'} \sum_{\lambda} \left[\int d\mathbf{R}' \int \frac{d\mathbf{P}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{P}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{K}')\mathbf{R}'} \cdot \right.$$

$$\cdot g\left(\mathbf{p} + \frac{1}{2}\mathbf{P}, \mathbf{p}' + \frac{1}{2}(\mathbf{P} - \mathbf{K} - \mathbf{K}'), \lambda\right) g^*\left(\mathbf{p} - \frac{1}{2}\mathbf{P}, \mathbf{p}' - \frac{1}{2}(\mathbf{P} - \mathbf{K} - \mathbf{K}'), \lambda\right)\Big] \cdot$$

$$\cdot D_\lambda\left(i\omega - i\omega', \mathbf{p} - \mathbf{p}' + \frac{1}{2}(\mathbf{K}' - \mathbf{K})\right) \cdot F_{\omega'}(\mathbf{p}', \mathbf{R}') \qquad \text{(IV. 2.5)}$$

és hasonló alakú Σ_1 egyenlete is, csak $F_{\omega'}$ helyett $G_{\omega'}$ írandó. Kihasználtuk, hogy $g(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda) = g^*(\mathbf{p}', \mathbf{p}, \lambda)$. A

$$\overline{V}_\lambda(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R} - \mathbf{R}', \mathbf{R}', \mathbf{K} + \mathbf{K}') = \int \frac{d\mathbf{P}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{P}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{K}')\mathbf{R}'}$$

$$g\left(\mathbf{p} + \frac{1}{2}\mathbf{P}, \mathbf{p}' + \frac{1}{2}(\mathbf{P} - \mathbf{K} - \mathbf{K}'), \lambda\right) g^*\left(\mathbf{p} - \frac{1}{2}\mathbf{P}, \mathbf{p}' - \frac{1}{2}(\mathbf{P} - \mathbf{K} - \mathbf{K}'), \lambda\right) \qquad \text{(IV. 2.6)}$$

jelöléssel (IV. 2.5) a

$$\Sigma_2(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T \sum_{\omega'} \sum_{\mathbf{p}', \mathbf{K}-\mathbf{K}'} \sum_{\mathbf{K}+\mathbf{K}'} \sum_{\lambda} \int \overline{V}_\lambda(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R}-\mathbf{R}', \mathbf{R}', \mathbf{K}+\mathbf{K}') \cdot$$

$$\cdot D_\lambda\left(i\omega - i\omega', \mathbf{p}-\mathbf{p}'+\frac{1}{2}(\mathbf{K}'-\mathbf{K})\right) F_{\omega'}(\mathbf{p}', \mathbf{R}')\, d\mathbf{R}' \qquad \text{(IV. 2.7)}$$

alakot ölti.

A $\Sigma \overline{V}_\lambda$ $D_\lambda$effektív elektron-elektron kölcsönhatás az $\mathbf{R}'$ változónak a rácsperiódus szerint periodikus függvénye. Minthogy a szupravezetők mágneses térbeli, kritikus hőmérséklet körüli viselkedése leírásánál szereplő karakterisztikus hosszúságok ξ_0 és ennél nagyobb nagyságrendűek, ezen rácsperiodikus változásra kiátlagolhatunk. Az átlagolás eredménye ekvivalens azzal, mintha a (IV. 2.7)-ben szereplő $\mathbf{K}+\mathbf{K}'$-re történő összegezésben csak a $\mathbf{K}+\mathbf{K}' = 0$ tag szerepelne. A továbbiakban ezért csak a $\mathbf{K}+\mathbf{K}' = 0$ tagot tartjuk meg és kapjuk:

$$\Sigma_2(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T \sum_{\omega'} \sum_{\mathbf{p}', \mathbf{K}'} \sum_{\lambda} \int \overline{V}_\lambda(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R}-\mathbf{R}') \cdot$$

$$\cdot D_\lambda(i\omega - i\omega', \mathbf{p}-\mathbf{p}'+\mathbf{K}') G_{\omega'}(\mathbf{p}', \mathbf{R}')\, d\mathbf{R}' \qquad \text{(IV. 2.8)}$$

D_λ-ban a $\mathbf{p}-\mathbf{p}'+\mathbf{K}' = \mathbf{q}$ vektor mindig az első Brillouin zónára korlátozódik. Gyakran egyszerűen csak $\mathbf{p}-\mathbf{p}'$-t írnak D_λ argumentumába azzal a megállapodással, hogy ha $\mathbf{p}-\mathbf{p}'$ kívül esne az első Brillouin zónán, akkor a neki megfelelő redukált impulzust kell venni. Mi is ezt a konvenciót használtuk a III. fejezetben és használjuk a továbbiakban is.

Az effektív elektron-elektron kölcsönhatást a

$$V_{\text{eff}}(i\omega - i\omega' \mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R}-\mathbf{R}') = \sum_{\lambda} \overline{V}_\lambda(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R}-\mathbf{R}') D_\lambda(i\omega - i\omega', \mathbf{q}) =$$

$$= \sum_{\lambda} \int \frac{d\mathbf{P}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{P}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} g\left(\mathbf{p}+\frac{1}{2}\mathbf{P}, \mathbf{p}'+\frac{1}{2}\mathbf{P}, \lambda\right) \cdot$$

$$\cdot g^*\left(\mathbf{p}-\frac{1}{2}\mathbf{P}, \mathbf{p}'-\frac{1}{2}\mathbf{P}, \lambda\right) D_\lambda\left(i\omega - i\omega', \mathbf{q}\right) \qquad \text{(IV. 2.9)}$$

módon definiáljuk. Ha a fonon Green függvény ω-függése elhanyagolható, mely közelítés a retardációs effektusok elhanyagolásának felel meg, akkor (IV. 2.9) egy direkt kétrészecske kölcsönhatásba megy át.

Most helyettesítsük be $g(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda)$ (IV. 2.4) által megadott kifejezését a (IV. 2.9) képletbe.

$$g\left(\mathbf{p}+\frac{1}{2}\mathbf{P}, \mathbf{p}'+\frac{1}{2}\mathbf{P}, \lambda\right) g^*\left(\mathbf{p}-\frac{1}{2}\mathbf{P}' \mathbf{p}'-\frac{1}{2}\mathbf{P}, \lambda\right) =$$

$$= \frac{N_c}{2\omega_{\mathbf{q}\lambda} M_c} \sum_{\substack{jk \\ j'k'}} e^{\frac{i}{2}\mathbf{P}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k + \mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_{k'})} e^{i\mathbf{p}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} e^{-i\mathbf{p}'(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'})} \cdot$$

$$\cdot \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_i' w^*(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k)(\varepsilon_{\mathbf{q}\lambda}\nabla_i) U_i w(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) w(\mathbf{r}_i' - \mathbf{R}_{k'})(\varepsilon_{\mathbf{q}\lambda}\nabla_{i'}) U_{i'} w^*(\mathbf{r}_i' - \mathbf{R}_{j'}),$$

így tehát explicit **p**-függésre jutottunk és (IV. 2.9)-ben a **P**-szerinti integrálást el tudjuk végezni a következő eredménnyel:

$$V_{\text{eff}}(i\omega - i\omega', \mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R}-\mathbf{R}') = \sum_{\substack{j,k,\\ j',k',}} I(i\omega - i\omega', \mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R}_j \mathbf{R}_k \mathbf{R}_{j'} \mathbf{R}_{k'}) \cdot$$

$$\cdot \delta\left(\mathbf{R}-\mathbf{R}' + \frac{1}{2}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k + \mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_{k'})\right) \qquad \text{(IV. 2.10)}$$

ahol

$$I(i\omega - i\omega', \mathbf{p}, \mathbf{p}' \mathbf{R}_j \dots \mathbf{R}_{k'}) = \sum_{\lambda} \frac{N_c}{2\omega_{q\lambda} M_c} D_\lambda(i\omega - i\omega', q) e^{i\mathbf{p}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} e^{-i\mathbf{p}'(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'})} \cdot$$

$$\cdot \int\int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_i' w^*(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k)(\varepsilon_{q\lambda} \nabla_i) U_i w(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) w(\mathbf{r}_i' - \mathbf{R}_{k'}) \cdot (\varepsilon_{q\lambda} \nabla_i') U_i' w^*(\mathbf{r}_i' - \mathbf{R}_{j'}) \qquad \text{(IV. 2.11)}$$

(IV. 2.10)-et, (IV. 2.9) figyelembevételével (IV. 2.8)-ba helyettesítjük és az **R**′-re való integrálást egyszerűen elvégezhetjük. Az eredmény:

$$\Sigma_2(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T \sum_{\omega'} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \sum_{\substack{jk\\ j'k'}} I(i\omega - i\omega', \mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R}_j \mathbf{R}_k \mathbf{R}_{j'} \mathbf{R}_{k'}) \cdot$$

$$\cdot F_{\omega'}\left(\mathbf{p}', \mathbf{R} - \frac{1}{2}(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j + \mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_{j'})\right) \qquad \text{(IV. 2.12)}$$

Minthogy az F_ω Green függvényben szereplő **R** függő mennyiségek $(\Sigma_2, \Sigma_1, A(R))$ a rácsvektornak megfelelő nagyságrendű távolságon igen lassan változnak, így $F_\omega\left(\mathbf{p}', \mathbf{R} - \frac{1}{2}(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j + \mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_{j'})\right)$ **R** körül sorba fejthető $\frac{1}{2}(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j + \mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_{j'})$ hatványai szerint:

$$F_\omega\left(\mathbf{p}', \mathbf{R} - \frac{1}{2}(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j + \mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_{j'})\right) =$$

$$= F_\omega(\mathbf{p}'\mathbf{R}) - \frac{\partial F_\omega(\mathbf{p}', \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_\mu} \frac{1}{2}(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j + \mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_{j'})_\mu +$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_\omega(\mathbf{p}', \mathbf{R})}{\partial R_\mu \partial R_\nu} \frac{1}{4}(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j + \mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_{j'})_\mu (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j + \mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_{j'})_\nu \qquad \text{(IV. 2.13)}$$

Definiáljuk a következő mennyiségeket:

$$V^{(0)}(i\omega - i\omega', \mathbf{p}, \mathbf{p}') = \sum_{\substack{j,k\\ j',k'}} I(i\omega - i\omega', \mathbf{p}, \mathbf{p}'; \mathbf{R}_{j'} \mathbf{R}_{k'} \mathbf{R}_{j'} \mathbf{R}_{k'}) \qquad \text{(IV. 2.14)}$$

$$V_{\mu}^{(1)}(i\omega - i\omega', \mathbf{p}, \mathbf{p}') =$$

$$= - \sum_{\substack{j,k \\ j',k' \\ j-k+j'-k' \neq 0}} I(i\omega - i\omega', \mathbf{p}, \mathbf{p}'; \mathbf{R}_j \mathbf{R}_k \mathbf{R}_{j'} \mathbf{R}_{k'}) \frac{1}{2} (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j + \mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_{j'})_{\mu} \quad \text{(IV. 2.15)}$$

$$V_{\mu\nu}^{(2)}(i\omega - i\omega', \mathbf{p}, \mathbf{p}') = \sum_{\substack{j,k \\ j',k' \\ j-k+j'-k' \neq 0}} I(i\omega - i\omega', \mathbf{p}, \mathbf{p}'; \mathbf{R}_j \mathbf{R}_k \mathbf{R}_{j'} \mathbf{R}_{k'}) \frac{1}{4} \cdot$$

$$\cdot (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j + \mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_{j'})_{\mu} (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j + \mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_{j'})_{\nu} \quad \text{(IV. 2.16)}$$

Ezek segítségével (IV. 2.12) így írható:

$$\Sigma_2(i\omega, \mathbf{p}, R) = -T \sum_{\omega'} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \left[V^{(0)}(i\omega - i\omega', \mathbf{p}, \mathbf{p}') F_{\omega'}(\mathbf{p}', \mathbf{R}) + \right.$$

$$\left. + V_{\mu}^{(1)}(i\omega - i\omega', \mathbf{p}, \mathbf{p}') \frac{\partial F_{\omega'}(\mathbf{p}', \mathbf{R})}{\partial R_{\mu}} + \frac{1}{2} V_{\mu\nu}^{(2)}(i\omega - i\omega', \mathbf{p}, \mathbf{p}') \frac{\partial^2 F_{\omega'}(\mathbf{p}', \mathbf{R})}{\partial R_{\mu} \partial R_{\nu}} \right] \quad \text{(IV. 2.17)}$$

Ezen egyenlet további vizsgálata a IV. 3. fejezetben történik, az F Green függvény közelítő meghatározása után.

Most térjünk vissza a $V^{(0)}$, $V_{\mu}^{(1)}$ és $V_{\mu\nu}^{(2)}$ mennyiségekhez és helyettesítsük be I (IV. 2.11)-ben megadott alakját.

(IV. 2.3) és (IV. 2.1) felhasználásával a következő eredményre jutunk ($|\mathbf{p}> = u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{pr}}$)

$$V^{(0)} = \sum_{\lambda} D_{\lambda}(i\omega - i\omega', \mathbf{q}) |g(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda)|^2 \quad \text{(IV. 2.18)}$$

$$V_{\mu}^{(1)} = \frac{1}{2i} \sum_{\lambda} D_{\lambda}(i\omega - i\omega', \mathbf{q}) [-g^*(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda)(\nabla_{p_{\mu}} + \nabla_{p'_{\mu}}) g(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda) +$$

$$+ g(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda)(\nabla_{p_{\mu}} + \nabla_{p'_{\mu}}) g^*(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda)] \quad \text{(IV. 2.19)}$$

$$V_{\mu\nu}^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\lambda} D_{\lambda}(i\omega - i\omega', \mathbf{q}) [-g^*(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda)(\nabla_{p_{\mu}} + \nabla_{p'_{\mu}})(\nabla_{p_{\nu}} + \nabla_{p'_{\nu}}) \cdot$$

$$\cdot g(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda) - g(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda)(\nabla_{p_{\mu}} + \nabla_{p'_{\mu}})(\nabla_{p_{\nu}} + \nabla_{p'_{\nu}}) \cdot$$

$$\cdot g^*(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda) + (\nabla_{p_{\nu}} + \nabla_{p'_{\nu}}) g^*(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda)(\nabla_{p_{\mu}} + \nabla_{p'_{\mu}}) \cdot$$

$$\cdot g(\mathbf{p}, \mathbf{p}' \lambda) + (\nabla_{p_{\mu}} + \nabla_{p'_{\mu}}) g^*(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \lambda)(\nabla_{p_{\nu}} + \nabla_{p'_{\nu}}) g(\mathbf{p}, \mathbf{p}' \lambda)]. \quad \text{(IV. 2.20)}$$

Abban a speciális esetben, amikor a $|p>$ Bloch függvényt síkhullámmal helyettesítjük (pl. zselé modellben), ami a rácsszerkezet, kristály anizotrópia elhanyagolását

jelenti, könnyen belátható módon a következő eredményre jutunk:

$$V_{\text{eff}}(i\omega - i\omega', \mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R} - \mathbf{R}') = I(i\omega - i\omega', \mathbf{p} - \mathbf{p}')\delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \qquad \text{(IV. 2.21)}$$

$$I(i\omega - i\omega', \mathbf{p} - \mathbf{p}') =$$

$$= \sum_{\lambda} \frac{N_c}{2\omega_{q\lambda} M_c} D_\lambda(i\omega - i\omega', \mathbf{q}) \cdot \int d\mathbf{r}_i \, d\mathbf{r}_i' \, e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i')} (\varepsilon_{q\lambda} \nabla_i) U_i (\varepsilon_{q\lambda} \nabla_i') U_i',$$

$$V_\mu^{(1)} = V_{\mu\nu}^{(2)} = \ldots = 0,$$

$$V^{(0)} = V^{(0)}(i\omega - i\omega', \mathbf{p} - \mathbf{p}') = \sum_{\lambda} D_\lambda(i\omega - i\omega', \mathbf{q}) |g_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'\lambda}|^2,$$

$$\Sigma_2(i\omega, \mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T \sum_{\omega'}' \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V^{(0)}(i\omega - i\omega', \mathbf{p} - \mathbf{p}') F_{\omega'}(\mathbf{p}', \mathbf{R}).$$

Tehát az effektív kölcsönhatásban a rácsszerkezet, kristály anizotrópia figyelembevételének hatása egyrészt abban nyilvánul meg, hogy az effektív elektron-elektron kölcsönhatás a $\mathbf{p} - \mathbf{p}'$ különbségen kívül külön $\mathbf{p}$ és $\mathbf{p}'$-től is függ, továbbá az $(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$-től való függés is eltérést mutat az egyszerű (IV. 2.21)-ben megadott $\delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ alaktól.

*

IV. 3. Anizotróp szupravezetők egyenletei külső mágneses térben

Ebben a pontban *Werthamer* [4] egyenleteinek anizotróp szupravezetőkre vonatkozó általánosítását vezetjük le [18]. Az egyszerűség kedvéért a retardációs effektusoktól most eltekintünk, ami jogosult, minthogy a legerősebb anizotróp szupravezető tulajdonságokat mutató anyagok nem erőscsatolásúak (mint az Sn) és azonkívül az ω-függés figyelembevétele a végeredmények lényegén nem változtat. Egy általános, direkt, kétrészecske kölcsönhatásból indulunk ki, melyet $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4)$-gyel jelölünk, az előző pontban kapott konkrét alak alkalmazására a következő pontban kerül sor.

A rendszer Hamilton operátora a következő:

$$H = \int \psi_\alpha^+(\mathbf{r}) \xi \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{ie}{c} A(\mathbf{r}) \right) \psi_\alpha(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} +$$

$$+ \int V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \psi_\alpha^+(\mathbf{r}_1) \psi_\beta^+(\mathbf{r}_2) \psi_\beta(\mathbf{r}_3) \psi_\alpha(\mathbf{r}_4) d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_4, \qquad \text{(IV. 3.1)}$$

α és β spinindexek, az azonos indexekre összegezni kell. A V kölcsönhatás általában nem mértékinvariáns (csak a $V = \delta(r_1 - r_3)\,\delta(r_2 - r_4)\,V(r_1, r_2)$ esetben az); azonban mesterségesen mértékinvariánssá tehető a következő módon [17], [47], [48]

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \to V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4; \mathbf{A}) =$$

$$= V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \exp\left[\frac{ie}{c} \left(\int_{\mathbf{r}_1}^{\mathbf{R}} \mathbf{A} \, d\mathbf{r} + \int_{\mathbf{r}_2}^{\mathbf{R}} \mathbf{A} \, d\mathbf{r} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \int_{\mathbf{r}_3}^{\mathbf{R}'} \mathbf{A} \, d\mathbf{r} - \int_{\mathbf{r}_4}^{\mathbf{R}'} \mathbf{A} \, d\mathbf{r} + 2 \int_{\mathbf{R}}^{\mathbf{R}'} \mathbf{A} \, d\mathbf{r} \right) \right], \qquad \text{(IV. 3.2)}$$

ahol $\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2)$; $\mathbf{R}' = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_3+\mathbf{r}_4)$ és integrációs útként a két végpontot összekötő egyenest választjuk. Továbbá, a már az előző fejezetekben is használt

$$\bar{G}_\omega(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = G_\omega(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\exp\left[\frac{ie}{c}\int_{\mathbf{r}_2}^{\mathbf{r}_1}\mathbf{A}\,d\mathbf{r}\right] \tag{IV. 3.3}$$

$$\bar{F}^+_\omega(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = F^+_\omega(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\exp\left[-\frac{ie}{c}\int_{\mathbf{r}_1}^{\mathbf{R}}\mathbf{A}\,d\mathbf{r}-\frac{ie}{c}\int_{\mathbf{r}_2}^{\mathbf{R}}\mathbf{A}\,d\mathbf{r}\right] \tag{IV. 3.4}$$

$$\bar{\Delta}^*(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \Delta^*(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\exp\left[-\frac{ie}{c}\int_{\mathbf{r}_1}^{\mathbf{R}}\mathbf{A}\,d\mathbf{r}-\frac{ie}{c}\int_{\mathbf{r}_2}^{\mathbf{R}}\mathbf{A}\,d\mathbf{r}\right] \tag{IV. 3.5}$$

propagátorokkal és gap-függvénnyel fogunk dolgozni, melyek biztosítják, hogy az eljárás minden lépésben mértékinvariáns legyen. Megjegyezzük, hogy a III. fejezetben a kölcsönhatás mértékinvariánssá tételének problémája nem merült fel, minthogy az ott használt kölcsönhatás, a $g(\mathbf{p},\mathbf{p}') = g(\mathbf{p}-\mathbf{p}')$ közelítés jogossága miatt, mértékinvariáns. A IV. 2. pontban tárgyalt elektron-fonon kölcsönhatásból származó effektív elektron-elektron kölcsönhatást azonban szükséges a (IV. 3.2) képlet értelmében mértékinvariáns alakká kiegészíteni.

Az F_ω és G_ω Green függvényekre vonatkozó egyenletek a (III. 1.1) és (III. 1.2) egyenletekből speciális esetként, a Σ_1, Σ_2 sajátenergiák frekvenciafüggésének elhagyásával adódnak. Továbbá, ha Σ_1 hatását a ξ egyrészecske energiába beleolvasztva képzeljük és áttérünk a $\Sigma_2(i\omega,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \Delta(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ jelölésre, akkor a következő egyenletek kaphatók

$$\left[i\omega-\xi\left(\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_1}-\frac{ie}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_1)\right)+\mu\right]G_\omega(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) =$$

$$= \delta(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)-\int\Delta(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_3)F^+_\omega(\mathbf{r}_3,\mathbf{r}_2)\,d\mathbf{r}_3 \tag{IV. 3.6}$$

$$\left[-i\omega-\xi\left(\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_1}+\frac{ie}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_1)\right)+\mu\right]F^+_\omega(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \int\Delta^*(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_3)G_\omega(\mathbf{r}_3,\mathbf{r}_2)\,d\mathbf{r}_3 \tag{IV. 3.7}$$

ahol

$$\Delta^*(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = -T\sum_\omega\int V(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3,\mathbf{r}_4;\mathbf{A})F^+_\omega(\mathbf{r}_3,\mathbf{r}_4)\,d\mathbf{r}_3\,d\mathbf{r}_4 \tag{IV. 3.8}$$

(IV. 3.2), (IV. 3.4) és (IV. 3.5) felhasználásával (IV. 3.8)-ból adódik, hogy

$$\bar{\Delta}^*(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = -T\sum_\omega\int V(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3,\mathbf{r}_4)\exp\left[\frac{2ie}{c}\int_{\mathbf{R}}^{\mathbf{R}'}\mathbf{A}\,d\mathbf{r}\right]\cdot$$

$$\cdot\,\bar{F}^+_\omega(\mathbf{r}_3,\mathbf{r}_4)\,d\mathbf{r}_3\,d\mathbf{r}_4. \tag{IV. 3.9}$$

Érdekes a mértékinvarianciát biztosító exponenciális megjelenése a gap egyenletben.

Az eljárás további menete hasonló a III. fejezetben követetthez. Egyenleteinket, (IV. 3.6) és (IV. 3.7)-et, vegyes reprezentációba írjuk át:

$$i\omega G_\omega(\mathbf{p},\mathbf{R}) - \theta\left[\varepsilon\left(\mathbf{p}-\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{R})\right)G_\omega(\mathbf{p},\mathbf{R})\right] = 1-\theta[\Delta(\mathbf{p},\mathbf{R})F_\omega^+(\mathbf{p},\mathbf{R})], \quad \text{(IV. 3.10)}$$

$$-i\omega F_\omega^+(\mathbf{p},\mathbf{R}) - \theta\left[\varepsilon\left(\mathbf{p}+\frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{R})\right)F_\omega^+(\mathbf{p},\mathbf{R})\right] = \theta[\Delta^*(\mathbf{p},\mathbf{R})G_\omega(\mathbf{p},\mathbf{R})] \quad \text{(IV. 3.11)}$$

ahol $\varepsilon(\mathbf{p}) = \xi(\mathbf{p}) - \mu$ és θ a (II. 2.3)-ban megadott végtelen rendű differenciáloperátor. Feltesszük, hogy $A(\mathbf{R})$ és $\Delta(\mathbf{p},\mathbf{R})$ $\mathbf{R}$-nek lassan változó függvényei és így a kváziklasszikus közelítés használható, valamint azt is, hogy A maga is kicsiny; Δ kicsiségére vonatkozóan azonban a III. fejezettel ellentétben, nem teszünk megszorítást.* A (IV. 3.10), (IV. 3.11) egyenletekben G_ω, F_ω^+, ε és θ-t a feltételezett kis mennyiségek szerint másodrendig kifejtjük és meghatározzuk F_ω^+ és G_ω közelítő kifejezéseit, amelyekből (II. 2.7) és (II. 2.8) segítségével $\bar{F}_\omega^+$ és $\bar{G}_\omega$ kapható hasonló rendig. Ezen Green-függvényeket a gap-egyenletbe és az áram egyenletébe behelyettesítve a következő eredményre jutunk:

$$\bar{\Delta}^*(\mathbf{p},R) = -T\sum_\omega{}' \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3}\int d\mathbf{R}' V(\mathbf{p},\mathbf{p}',\mathbf{R},\mathbf{R}')\exp\left[-\frac{2ie}{c}\int_{\mathbf{R}'}^{\mathbf{R}}\mathbf{A}\,d\mathbf{r}\right]\cdot$$

$$\cdot[\bar{F}_\omega^{+(0)}(\mathbf{p}',\mathbf{R}') + \bar{F}_\omega^{+(1)}(\mathbf{p}',\mathbf{R}') + \bar{F}_\omega^{+(2)}(\mathbf{p}',\mathbf{R}')], \quad \text{(IV. 3.12)}$$

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{R}) = 2eT\sum_\omega{}' \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} v_{p_i}[\bar{G}_\omega^{(0)}(\mathbf{p},\mathbf{R}) + \bar{G}_\omega^{(1)}(\mathbf{p},\mathbf{R}) + \bar{G}_\omega^{(2)}(\mathbf{p},\mathbf{R})], \quad \text{(IV. 3.13)}$$

ahol a $\bar{G}_\omega^{(0)}$, $\bar{G}_\omega^{(1)}$, $\bar{G}_\omega^{(2)}$ és $\bar{F}_\omega^{+(0)}$, $\bar{F}_\omega^{+(1)}$, $\bar{F}_\omega^{+(2)}$ függvények kifejezéseit terjedelmes voltuk miatt itt nem adjuk meg, megtalálhatók a szerző [18] cikkének Appendixében.

(IV. 3.12) és (IV. 3.13) $\bar{\Delta}(p,R)$-re és $A(R)$-re vonatkozó csatolt integro-differenciál egyenletrendszer. (IV. 3.12)-ben $V(\mathbf{p},\mathbf{p}',\mathbf{R},\mathbf{R}')$ $V(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3,\mathbf{r}_4)$ vegyes reprezentáció-beli alakja. Ezen egyenletek *London típusú anizotróp szupravezetők viselkedésének véges hőmérsékleten való leírására alkalmasak.* (Az, hogy az egyenletek csak London-típusú szupravezetőkre érvényesek, nyilvánvaló a $\Delta(R)$ és $A(R)$-re tett lokalitási megszorításból.) A (IV. 3.12) és (IV. 3.13) egyenletek *Werthamer* [4] (II. 2. 11) és (II. 2.12) képletekkel megadott egyenletei általánosításának tekinthetők anizotróp esetre, azonban azoknál több szempontból komplikáltabbak. Egyrészt Δ $\mathbf{R}$-en kívül most $\mathbf{p}$-től is függ és az egyenletek általában integro-differenciálegyenletek a Werthamer-féle differenciálegyenletek helyett. Továbbá sokkal több tagot is tartalmaznak. Bizonyos egyszerűsíthető feltevésekkel élve a kölcsönhatást illetően az egyenletek is bizonyos mértékig egyszerűbbé válnak. (Legextrémebb esetben pl. $V(\mathbf{p},\mathbf{p}',\mathbf{R},\mathbf{R}')$-t a Gorkov-féle kölcsönhatással helyettesítjük, amikor $\Delta(\mathbf{p},R)\to\Delta(\mathbf{R})$ és az elektron spektrum anizotrópiáját csak a Green függvényekben, $\varepsilon(\mathbf{p})$, v_{p_i} és w_{ij}-n keresztül vesszük figyelembe. Ekkor ugyanannyi tag marad, mint Werthamer egyenleteiben, és az R-ben való nemlokalitás is megszűnik.)

* Feltevéseink ugyanazok, mint Werthamer dolgozatában. A jelen tárgyalás általánosabb, mert megengedtük az elektron-spektrum anizotrópiáját és Gorkov-kölcsönhatás helyett általános, mértékinvariáns direkt kölcsönhatással számolunk.

Minthogy ezen egyenletek megoldása reménytelennek látszik, nem foglalkozunk tovább velük. A következő pontban a $T \lesssim T_c$ hőmérséklettartományra szorítkozunk, amikor az egyenletek rendkívüli mértékben leegyszerűsödnek.

*

IV. 4. *Anizotróp szupravezetők egyenletei mágneses tér jelenlétében $T \lesssim T_c$ esetén*

Ebben a pontban, a kritikus hőmérséklethez közeli hőmérsékletre szorítkozva, azt vizsgáljuk meg, hogy milyen hatást gyakorol szupravezetők mágneses térbeli viselkedésére az elektron-spektrum, fononspektrum és elektron-fonon kölcsönhatási mátrixelem anizotrópiája.

Az előző fejezetben talált eredmények lényegesen leegyszerűsödnek, minthogy jogosult a Green-függvényeket $|\Delta|$-szerint is kifejteni. A kifejtés hasonló rendig történik, mint ahogy azt a III. 2. pontban tettük. Így a [18] Appendixében megadott Green-függvények a következő kifejezésekké egyszerűsödnek ($[\ ]_0 \equiv \omega^2 + \varepsilon^2$):

$$\bar{G}_\omega^{(0)} = -\frac{i\omega + \varepsilon}{[\ ]_0} + \frac{i\omega + \varepsilon}{[\ ]_0^2} |\Delta(\mathbf{p}, \mathbf{R})|^2 \tag{IV. 4.1.}$$

$$\bar{G}_\omega^{(1)} = -\frac{i}{2[\ ]_0^2} [\Delta^* v_{p_i} O_i \Delta - \Delta v_{p_i} O_i^* \Delta^*] +$$

$$+ \frac{i}{2} \frac{i\omega + \varepsilon}{[\ ]_0^2} \cdot [\nabla_{p_i} \Delta^* O_i \Delta - \nabla_{p_i} \Delta O_i^* \Delta^*] \tag{IV. 4.2}$$

$$\bar{G}_\omega^{(2)} = -\frac{w_{ij}}{8[\ ]_0^2} \nabla_{R_i} \nabla_{R_j} |\Delta|^2 \left(1 - \frac{4\varepsilon(i\omega + \varepsilon)}{\omega^2 + \varepsilon^2}\right) - \frac{w_{ij}}{2[\ ]_0^2} \cdot O_i^* \Delta^* O_j^* \Delta +$$

$$+ \frac{i\omega + \varepsilon}{2[\ ]_0^3} \left(1 - \frac{2\varepsilon^2}{[\ ]_0}\right) v_{p_i} v_{p_j} \nabla_{R_i} \nabla_{R_j} |\Delta|^2 + \frac{v_{p_i} v_{p_j} O_i \Delta O_j^* \Delta^*}{[\ ]_0^2 (i\omega + \varepsilon)} +$$

$$+ \frac{1}{4[\ ]_0^2} \nabla_{p_i} \Delta^* v_{p_j} O_i O_j \Delta - \frac{1}{4[\ ]_0^2} v_{p_j} v_{p_i} O_j \Delta O_i^* \Delta^* +$$

$$+ \frac{1}{4[\ ]_0^2} \nabla_{p_i} \Delta v_{p_j} O_i^* O_j^* \Delta^* - \frac{1}{4[\ ]_0^2} v_{p_j} \nabla_{p_i} O_j^* \Delta^* O_i \Delta +$$

$$+ \frac{i\omega + \varepsilon}{8[\ ]_0^2} [O_i^* O_j^* \Delta^* \nabla_{p_i} \nabla_{p_j} \Delta + O_i O_j \Delta \nabla_{p_i} \nabla_{p_j} \Delta^* - 2 \nabla_{p_i} O_j \Delta \nabla_{p_j} O_i \Delta^*] \tag{IV. 4.3}$$

$$\bar{F}_\omega^{+(0)} = \frac{\Delta^*}{[\ ]_0} - \frac{\Delta^* |\Delta|^2}{[\ ]_0^2} \tag{IV. 4.4}$$

$$\bar{F}_\omega^{+(1)} = \frac{\omega}{[\ ]_0^2} v_{p_i} O_i^* \Delta^* \tag{IV. 4.5}$$

$$\bar{F}_\omega^{+(2)} = \frac{\varepsilon}{4[\ ]_0^2} w_{ij} O_i^* O_j^* \Delta^* + v_{p_i} v_{p_j} O_i^* O_j^* \Delta^* \cdot \left[\frac{3}{4[\ ]_0^2} - \frac{\varepsilon^2}{[\ ]_0^3}\right] -$$

$$- \frac{2ie}{c} \frac{\varepsilon}{4[\ ]_0^2} \nabla_{p_i} \Delta^* v_{p_j} \cdot \left[\frac{\partial A_j}{\partial R_i} - \frac{\partial A_i}{\partial R_j}\right] \qquad \text{(IV. 4.6)}$$

Helyettesítsük be ezen közelítő Green-függvény kifejezéseket a

$$\Delta^*(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T \sum_\omega \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{R}' V(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R}, \mathbf{R}') \cdot \exp\left[-\frac{2ie}{c} \int_{\mathbf{R}'}^{\mathbf{R}} \mathbf{A}\, d\mathbf{r}\right] \bar{F}_\omega^+(\mathbf{p}', \mathbf{R}')$$

és

$$j_i(\mathbf{R}) = 2eT \sum_\omega{}' \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} v_{p_i} \bar{G}_\omega(\mathbf{p}, \mathbf{R})$$

képletekbe és vegyük figyelembe, hogy $\bar{F}_\omega^{+(1)}$ ω-ban páratlan lévén nem ad járulékot a gap-egyenlethez. Továbbá, minthogy $\Delta(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = \Delta(\varepsilon, \hat{p}, \mathbf{R})(\hat{p} = \mathbf{p}/|\mathbf{p}|)$ ε páros függvényének választható, a $\mathbf{p}'$ szerinti integrál átírható ε' és $\hat{p}'$-szerinti integrállá és az ε' szerinti integrálás $-\omega_D$-től ω_D-ig terjedő szimmetrikus tartományra történik, $\bar{F}_\omega^{+(2)}$-ből az ε-ban páratlan tagok is eltűnő járulékot adnak a gap-egyenlethez.

Ami az áramot illeti, könnyen belátható módon szimmetria okoknál fogva csak $G_\omega^{(1)}$ jön számításba. Így a következő eredményre jutunk:

$$j_i(\mathbf{R}) = -ieT \sum_\omega{}' \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{v_{p_i} v_{p_j}}{(\omega^2 + \varepsilon^2)^2} \cdot \left[\Delta^* \frac{\partial \Delta}{\partial R_j} - \Delta \frac{\partial \Delta^*}{\partial R_j} - \frac{4ie}{c} A_j(\mathbf{R}) |\Delta|^2\right] \qquad \text{(IV. 4.7)}$$

$$\Delta^*(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = -T \sum_\omega{}' \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{R}' V(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R}, \mathbf{R}') \cdot$$

$$\cdot \exp\left[-\frac{2ie}{c} \int_{\mathbf{R}'}^{\mathbf{R}} \mathbf{A}\, d\mathbf{r}\right] \cdot \left[\frac{\Delta^*(\mathbf{p}', \mathbf{R}')}{\omega^2 + \varepsilon'^2} - \frac{|\Delta(\mathbf{p}', \mathbf{R}')|^2 \Delta^*(\mathbf{p}', \mathbf{R}')}{(\omega^2 + \varepsilon'^2)^2} + \right.$$

$$\left. + v_{p_i'} v_{p_j'} O_{R_i'}^* O_{R_j'}^* \Delta^*(\mathbf{p}', \mathbf{R}') \cdot \left(\frac{3}{4(\omega^2 + \varepsilon'^2)^2} - \frac{\varepsilon'^2}{(\omega^2 + \varepsilon'^2)^3}\right)\right]. \qquad \text{(IV. 4.8)}$$

A kapott egyenletrendszer hasonló típusú tagokat tartalmaz, mint a Ginzburg—Landau egyenletrendszer, viszont Δ $\mathbf{R}$ mellett $\mathbf{p}$-től is függ és a gap-egyenlet mind $\mathbf{R}$-ben, mind $\mathbf{p}$-ben nemlokális.

$V(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R}, \mathbf{R}')$ alakját mindeddig nem specializáltuk; most használjuk ki a IV. 2. pontban talált eredményt az egy-fonon kicserélődéséből származó effektív elektron-elektron kölcsönhatást illetően. (IV. 2.10)-ben a frekvenciafüggést elhanyagolva kapjuk:

$$V(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_{\substack{j,k \\ j',k'}} I(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_{k'}, \mathbf{R}_{j'}, \mathbf{R}_{k'}) \cdot$$

$$\cdot \delta\left(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \frac{1}{2}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k + \mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_{k'})\right) \qquad \text{(IV. 4.9)}$$

ahol I a (IV. 2.11)-gyel megadott, elektron-fonon kölcsönhatásból származó részt és a Coulomb kölcsönhatást tartalmazza. Helyettesítsük (IV. 4.9)-et (IV. 4.8)-ba, végezzük el az $\mathbf{R}'$ szerinti integrálást és a szögletes zárójelben levő kifejezést, valamint az

$$\exp\left[-\frac{2ie}{c}\int_{\mathbf{R}+\frac{1}{2}(R_j-R_k+R_{j'}-R_{k'})}^{\mathbf{R}}\mathbf{A}\,d\mathbf{r}\right]$$

faktort fejtsük ki $\mathbf{R}$-körül $\frac{1}{2}(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_k+\mathbf{R}_{j'}-\mathbf{R}_{k'})$ hatványai szerint a (IV. 2.13) minta alapján. A különféle mennyiségek kicsiségére tett korábbi feltevéseinknek megfelelően csak a szögletes zárójel első tagjában szereplő Δ-nak a deriváltjai adnak el nem hanyagolható járulékot, a mértékinvarianciát biztosító (a vektor potenciált tartalmazó) tagokkal együtt, melyek az exponenciális kifejtéséből származnak. Δ első deriváltját tartalmazó tag végtelen rendszer esetén szimmetriaokokból el kell tűnjön és így kapjuk:

$$\Delta^*(\mathbf{p},\mathbf{R}) = -T\sum_{\omega}\int\frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3}\left\{V^{(0)}(\mathbf{p},\mathbf{p}')\left[\frac{\Delta^*(\mathbf{p}',\mathbf{R})}{\omega^2+\varepsilon'^2}-\right.\right.$$

$$-\frac{\Delta^*(\mathbf{p}',\mathbf{R})|\Delta(\mathbf{p}',\mathbf{R})|^2}{(\omega^2+\varepsilon'^2)^2}+\frac{v_{p_\mu}v_{p_\nu}}{2(\omega^2+\varepsilon'^2)^2}\cdot O^*_{R_\mu}O^*_{R_\nu}\Delta^*(\mathbf{p}',\mathbf{R})\Big]+$$

$$\left.+\frac{1}{2}V^{(2)}_{\mu\nu}(\mathbf{p},\mathbf{p}')\cdot\frac{O^*_{R_\mu}O^*_{R_\nu}\Delta^*(\mathbf{p}',\mathbf{R})}{\omega^2+\varepsilon'^2}\right\}, \qquad \text{(IV. 4.10)}$$

ahol

$$V^{(0)}(\mathbf{p},\mathbf{p}') = \sum_{\lambda} D_\lambda(0,\mathbf{q})|g(\mathbf{p},\mathbf{p}',\lambda)|^2 + V_C(\mathbf{p},\mathbf{p}')$$

és $V^{(2)}_{\mu\nu}$ (IV. 2.16)-tal van megadva.

Minthogy az $\mathbf{R}'$-ben való nemlokalitás megszünt, remélhetjük, hogy Ginzburg—Landau-tipusú egyenletekre juthatunk. E célból fejtsünk ki, a III. 2. pontban már részletezett módon, $[(T_c-T)/T_c]^{1/2}$ hatványai szerint. Azt találjuk, hogy Δ kifejtésének legalacsonyabb rendű, $[(T_c-T)/T_c]^{1/2}$-es tagja

$$\Delta^{*(1/2)}(\mathbf{p},\mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{p})\Delta_1^*(\mathbf{R}) \qquad \text{(IV. 4.11)}$$

alakú, ahol $\Phi(\mathbf{p})$-t a

$$\Phi(\mathbf{p}) = -T_c\sum_{\omega_C}\int\frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3}V^{(0)}(\mathbf{p},\mathbf{p}')\frac{\Phi(\mathbf{p}')}{\omega^2+\varepsilon'^2} =$$

$$= -\frac{1}{2}\int\frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3}V^{(0)}(\mathbf{p},\mathbf{p}')\frac{\Phi(\mathbf{p}')}{\varepsilon'}\operatorname{th}\frac{\varepsilon'}{2T_c} \qquad \text{(IV. 4.12)}$$

egyenlet határozza meg. A $\Delta_1^*(\mathbf{R})$-re vonatkozó egyenletet is a III. 2. pontban leírt módon kaphatjuk meg a $\Delta^{*(3/2)}$-re vonatkozó egyenlet megoldhatósági feltételéből. Az eredmény:

$$\frac{C}{2m_{\mu\nu}}O^*_{R_\mu}O^*_{R_\nu}\Delta_1^*(\mathbf{R})+\left[a\frac{T_c-T}{T_c}-b|\Delta_1(\mathbf{R})|^2\right]\Delta_1^*(\mathbf{R}) = 0,$$

ahol

$$\frac{1}{\bar{m}_{\mu\nu}} = \frac{1}{m_{\mu\nu}} + \frac{1}{C} T_c \sum_{\omega} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} V_{\mu\nu}^{(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \cdot \frac{\Phi(\mathbf{p})\Phi(\mathbf{p}')}{\varepsilon(\omega^2+\varepsilon'^2)} \operatorname{th} \frac{\varepsilon}{2T_c}, \quad \text{(IV. 4.13)}$$

$$\frac{1}{m_{\mu\nu}} = \frac{1}{C} T_c \sum_{\omega} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{v_{p_\mu} v_{p_\nu}}{(\omega^2+\varepsilon^2)^2} \Phi^2(\mathbf{p}), \quad \text{(IV. 4.14)}$$

$$b = T_c \sum_{\omega} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{\Phi^4(\mathbf{p})}{(\omega^2+\varepsilon^2)^2}; \quad a = \frac{1}{4T_c} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{\Phi^2(\mathbf{p})}{\operatorname{ch}^2(\varepsilon/2T_c)}$$

(IV. 4.11)-gyel az áram kifejezése a

$$j_\mu(\mathbf{R}) = C\left[-\frac{ie}{m_{\mu\nu}}\left(\Delta_1^* \frac{\partial \Delta_1}{\partial R_\nu} - \Delta_1 \frac{\partial \Delta_1^*}{\partial R_\nu}\right) - \frac{4e^2}{m_{\mu\nu} c} A_\nu(\mathbf{R})|\Delta_1|^2\right]$$

alakot ölti, ahol C tetszőleges állandó, az egyenletből kiesik. A rendparamétert a

$$\psi(\mathbf{R}) = \sqrt{C}\,\Delta(\mathbf{R})$$

definícióval bevezetve, az

$$\frac{1}{2\bar{m}_{\mu\nu}} O_{R_\mu}^* O_{R_\nu}^* \psi^*(\mathbf{R}) + \left[\bar{\alpha}_c' \frac{T_c - T}{T_c} - \bar{\beta}_c |\psi|^2\right] \psi^* = 0$$

$$j_\mu(R) = -\frac{ie}{m_{\mu\nu}}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial R_\nu} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial R_\nu}\right) - \frac{4e^2}{m_{\mu\nu} c} A_\nu |\psi|^2$$

egyenletekhez jutunk, ahol $\bar{\alpha}_c' = a/C$, $\bar{\beta}_c = b/C^2$. Most válasszuk meg C-t a következő módon:

$$C = mT_c \sum_{\omega} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{p^2}{3m^2} \frac{\Phi^2(p)}{(\omega^2+\varepsilon^2)^2}.$$

Ennek szükségessége abból a követelményből adódik, hogy a Ginzburg—Landau egyenleteket szokásos alakjukban kapjuk vissza, ha a tömegtenzorok skalárrá egyszerűsödnek. Ez azt jelenti, hogy ennek a skalárnak mindkét egyenletben az elektron tömeggel kell megegyeznie. C választása biztosítja ezt az áram egyenletében; a gap-egyenletet még végig kell szoroznunk $\bar{m}/m$-mel, ahol $\bar{m}$ $\bar{m}_{\mu\nu}$ közös diagonális elemeit jelöli abban a speciális esetben, amikor $\varepsilon(p) = p^2/2m - \mu$, de $\Phi(p)$, valamint $V^{(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ nem-zérus diagonális elemei még $|p|$, $|p'|$-től függhetnek:

$$\bar{m}^{-1} = m^{-1} + \frac{1}{C} T_c \sum_{\omega} \int \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{p}'}{(2\pi)^6} V^{(2)}(|\mathbf{p}|, |\mathbf{p}'|) \cdot \frac{\Phi(p)}{\varepsilon} \frac{\Phi(p')}{\omega^2+\varepsilon'^2} \operatorname{th} \frac{\varepsilon}{2T_c}$$

Így kapjuk, hogy

$$\frac{1}{2\tilde{m}_{\mu\nu}} O_{R_\mu}^* O_{R_\nu}^* \psi^*(\mathbf{R}) + \left[\alpha_c' \frac{T_c - T}{T_c} - \beta_c |\psi|^2\right] \psi^* = 0 \quad \text{(IV. 4.15)}$$

$$j_\mu(\mathbf{R}) = -\frac{ie}{m_{\mu\nu}}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial R_\nu} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial R_\nu}\right) - \frac{4e^2}{m_{\mu\nu} c} A_\nu |\psi|^2, \quad \text{(IV. 4.16)}$$

ahol

$$\frac{1}{\tilde{m}_{\mu\nu}} = \frac{\bar{m}}{m} \frac{1}{\bar{m}_{\mu\nu}}; \quad \alpha_c' = \bar{\alpha}_c \frac{\bar{m}}{m}, \quad \beta_c = \bar{\beta}_c \frac{\bar{m}}{m}.$$

A (IV. 4.15), (IV. 4.16) egyenletek a fenomenologikus (I. 23), (I. 24) Ginzburg egyenletek általánosításának tekinthetők. Egyenleteink általánosabb volta abban áll, hogy a két egyenletben szereplő tömegtenzorok különbözők, ami a $V_{\mu\nu}^{(2)}$ kölcsönhatás figyelembevételének a következménye.

Gorkov és *Melik-Barkhudarov* [16] eredményét, akik a Ginzburg egyenletek mikroszkopikus származtatását adták, abban a speciális esetben kapjuk vissza, ha $V(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R}-\mathbf{R}') = V(\hat{p}, \hat{p}')\delta(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$ alakú kölcsönhatásra szorítkozunk ($\hat{p} = \mathbf{p}/|\mathbf{p}|$), amikor $\Phi(\mathbf{p}) = \Phi(\hat{p})$, $V_{\mu\nu}^{(2)} = 0$ és $\tilde{m}_{\mu\nu} = m_{\mu\nu}$. Megjegyezzük, hogy Gorkov és Melik-Barkhudarov a kölcsönhatásra konkrét formát nem adtak meg.

A kapott eredményeink alapján vizsgáljuk most meg, hogy a különféle anizotrópia-források (melyek azonban mind a kristály anizotrópiából származnak) hogyan jutnak érvényre szupravezetők mágneses térbeli viselkedésében a kritikus hőmérséklet közelében.

1. A *fononspektrum* anizotrópiája csak a $V(\mathbf{p}, \mathbf{p}'\, \mathbf{R}-\mathbf{R}')$ kölcsönhatáson keresztül nyilatkozik meg. Az elektron állapotok anizotrópiáját elhanyagolva, de a fononspektrumét nem, egy $V(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R}-\mathbf{R}') = V(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\delta(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$ alakú kölcsönhatást kapunk. Következésképpen $\tilde{m}_{\mu\nu} = m_{\mu\nu}$ ebben az esetben és az elektronspektrum anizotrópiájának elhanyagolása miatt $m_{\mu\nu}$ skalár, tehát a Ginzburg—Landau egyenletek érvényesek T_c közelében.

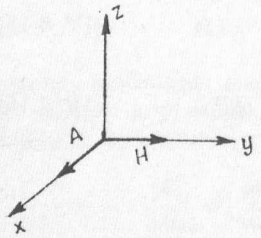
2. Az *elektronspektrum* anizotrópiája közvetlenül azt okozza, hogy a skalár tömeg helyett tömegtenzor kerül a Ginzburg—Landau egyenletekbe: $m \to m_{\mu\nu}$.

3. A kristály anizotrópia az *elektronok közötti kölcsönhatásban* szereplő Bloch elektron állapot-függvényeken keresztül is megnyilvánul és a $V(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{R}-\mathbf{R}')$ effektív elektron-elektron kölcsönhatásban egyrészt azt okozza, hogy az nem csak a $\mathbf{p}-\mathbf{p}'$ különbségtől, hanem $\mathbf{p}$ és $\mathbf{p}'$-től külön is függ, másrészt az $\mathbf{R}-\mathbf{R}'$-től való függése is eltér a $\delta(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$-szerű függéstől. Az utóbbi körülmény a szupravezetők mágneses térbeli viselkedését $T \lesssim T_c$ esetén leíró egyenletekben a kétfajta tömegtenzor fellépéséhez vezet

$$m \begin{cases} \nearrow m_{\mu\nu} \\ \searrow \tilde{m}_{\mu\nu} \end{cases},$$

és ezen felül a Ginzburg—Landau—Gorkov elmélet paramétereinek az értékét is módosítja (az $\overline{m}$ szorzó révén). A kölcsönhatás impulzusfüggése a paraméterek további módosulását okozza a $\Phi(\mathbf{p})$ függvényen keresztül.

A (IV. 4.15), (IV. 4.16) egyenleteket közös főtengely-rendszerre transzformálhatjuk, hiszen mind $m_{\mu\nu}$ mind $\tilde{m}_{\mu\nu}$ tenzorszerkezetét csak a kristály struktúra határozhatja meg. A koordinátarendszert így megválasztva és y irányú külső mágneses teret feltételezve definiáljuk. *Ginzburg* nyomán [15], a λ_x, λ_z behatolási mélységeket (vö. (I. 11))



5. ábra

$$\lambda_x = \frac{c}{2e}\sqrt{\frac{m_x}{4\pi|\psi_0|^2}} \qquad \text{(IV. 4.17)}$$

$$\lambda_z = \frac{c}{2e}\sqrt{\frac{m_z}{4\pi|\psi_0|^2}}$$

A (IV. 4.15) egyenlet linearizált alakjában a következő lesz:

$$\frac{1}{2\tilde{m}_z}\frac{\partial^2\psi^*}{\partial z^2}-\frac{4e^2}{c}\frac{1}{2\tilde{m}_x}A^2\psi^*+\alpha_c'\frac{T_c-T}{T_c}\psi^*=0,$$

ahonnan a felső kritikus mágneses térre a

$$\tilde{H}_{c_2}=\frac{c|\alpha|}{e}(\tilde{m}_z\tilde{m}_x)^{1/2} \qquad \text{(IV. 4.18)}$$

összefüggés következik $\left(\alpha=-\alpha_c'\frac{T_c-T}{T_c}\right)$. Az $\tilde{m}_i^{-1}=m_i^{-1}+\delta m_i^{-1}$ jelöléssel $(i=x, z)$, kis δm_i^{-1} esetén (IV. 4.18) így írható

$$\tilde{H}_{c_2}=\frac{c|\alpha|}{e}\left[\frac{m_x m_z}{\left(1+m_x\delta\frac{1}{m_x}\right)\left(1+m_z\delta\frac{1}{m_z}\right)}\right]^{1/2}=$$

$$=\frac{4e}{c}\lambda_x\lambda_z H_c^2\left[1-\frac{2e^2}{c^2}4\pi|\psi_0|^2\cdot\left(\lambda_x^2\delta\frac{1}{m_x}+\lambda_z^2\delta\frac{1}{m_z}\right)\right],$$

ahol kihasználtuk a (IV. 4.17) és (I. 7) képleteket. Ez az összefüggés lép (IV. 1.2) helyébe. A felső kritikus mágneses tér, valamint a behatolási mélységek méréséből felvilágosítást kaphatunk a tömegtenzor $\delta\frac{1}{m_i}$ anizotróp-jellegű járulékára és így közvetve az effektív elektron-elektron kölcsönhatás anizotrópiájára.

*

Köszönetnyilvánítás

Ezúton mondok köszönetet *Pál Lénárd* akadémiai levelező tagnak munkám iránt tanúsított érdeklődéséért valamint *Hargitai Csabának*, *Szépfalusy Péternek*, *Vasvári Bélának* és *Zawadowski Alfrédnak* hasznos diszkussziókért és értékes tanácsokért.

FÜGGELÉK

A Ginzburg—Landau elmélet érvényességéről a kritikus pont közelében

Az I. fejezetben ismertettük a fenomenologikus Ginzburg—Landau elméletet. Az (I. 1)—(I. 2) szabadenergia funkcionálból kiindulva egyenleteket nyertünk a rendparaméter és vektorpotenciál legvalószínűbb, egyensúlyi értékének meghatározására. Ginzburg és Landau nyomán hallgatólag feltettük, hogy az egyensúlyi érték körüli fluktuációk kicsik és így elhanyagolhatók, azaz a legvalószínűbb érték egyben az átlagértéket is adja. Ismeretes azonban, hogy a rendparaméter fluktuációi T_c-hez közeledve nőnek és végtelen nagyokká válnak a kritikus pontban. Kérdés, hogy T_c-hez mennyire közel áll be az a helyzet, amikor a Ginzburg—Landau elmélet

emiatt alkalmazhatatlanná kezd válni. *Ginzburg* [49] ezen probléma vizsgálatára magát a Ginzburg—Landau elméletet használta fel, feltételezve, hogy a rendparaméter a fluktuációk során is valós marad.

A Függelékben megvizsgáljuk a rendparaméter fluktuációit Ginzburg gondolatmenetét általánosítva: figyelembe vesszük a rendparaméter fázisának fluktuációit is. Ezt az általánosabb diszkussziót indokolja, hogy amint arra az utóbbi időben fény derült, pl. a szuprafolyékony Helium λ-fázisátmenetében a fázisfluktuációknak döntő szerepük van [50], [51], [52].

Az elmélet érvényességének feltétele az, hogy a rendparaméter fluktuációi kicsik legyenek a rendparaméter egyensúlyi értékéhez képest. A fluktuációk egy része elesik, ha a rendparamétert egy megfelelő térrészre kiátlagoljuk. Az elmélet lokális jellegének elrontása nélkül azonban legfeljebb koherencia hossznyira átlagolhatunk ki [53].

Így tehát a feltétel a

$$\left\langle (\psi(\mathbf{r}) - \langle\psi\rangle)(\psi^*(\mathbf{r}') - \langle\psi\rangle)\right\rangle_T\Big|_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|=\xi} \ll \langle\psi\rangle^2 \tag{F. 1}$$

alakú lesz. ξ az I. fejezetben bevezetett koherencia hossz. A hőmérsékleti átlagérték a statisztikus mechanika szabálya szerint a következőképpen számítható ki:

$$\left\langle (\psi(\mathbf{r}) - \langle\psi\rangle)(\psi^*(\mathbf{r}') - \langle\psi\rangle)\right\rangle_T \alpha \int D\psi(\mathbf{r})(\psi(\mathbf{r}) - \langle\psi\rangle)(\psi^*(\mathbf{r}') - \langle\psi\rangle) \cdot$$

$$\cdot \exp\left[-\frac{1}{k_B T}(F[\psi(\mathbf{r})] - F_0)\right], \tag{F. 2}$$

ahol $D\psi(\mathbf{r})$ minden lehetséges ψ-függvény szerinti funkcionál integrálást jelöl, F a szabadenergia, melyre az (I. 1), (I. 2)-ben megadott közelítő kifejezést használjuk $H=0$-t írva, F_0 a szabadenergia egyensúlyi értéke, A $\langle\psi(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{r}')\rangle_T$ termodinamikai átlag számítását megtalálhatjuk Rice [54] cikkében, aki az egy- és kétdimenziós szupravezetés lehetőségét vizsgálta a Ginzburg—Landau elmélet alapján. Eredménye a következő:

$$\langle\psi(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{r}')\rangle_T \alpha \psi_0^2 \left[1 + \frac{\pi}{2\gamma|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{\xi}}\right] e^{-\frac{1}{\gamma}\left(Q - \frac{\pi}{2|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\right)} \tag{F. 3}$$

ahol ψ_0^2 (I. 3)-mal van megadva, $\gamma = 4\pi^2\psi_0^2\delta/k_B T_c$ és Q levágási impulzus, melynek bevezetése a Ginzburg—Landau szabadenergia-kifejezés közelítő volta miatt vált szükségessé: $\nabla\psi$ másodiknál magasabb hatványainak elhanyagolása $\sum_k \frac{1}{k^2}$ típusú divergencia felléptéhez vezet.

Az (F. 1) feltétel kiértékeléséhez még $\langle\psi\rangle_T$ kiszámítására van szükségünk:

$$\langle\psi(\mathbf{r})\rangle_T \alpha \int D\psi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \exp\left[-\frac{1}{k_B T}(F[\psi(\mathbf{r})] - F_0)\right]. \tag{F. 4}$$

$\psi(\mathbf{r})$-t a $\psi(\mathbf{r}) = (\psi_0 + \tilde{\psi}(\mathbf{r}))e^{i\varphi(\mathbf{r})}$ alakba írjuk és $\tilde{\psi}(\mathbf{r})$, $\nabla\varphi(\mathbf{r})$ és $\nabla\tilde{\psi}(\mathbf{r})$-ben másodrendig tartva meg tagokat, (I. 1), (I. 2)-ből (I. 3)-at felhasználva kapjuk:

$$F[\psi(\mathbf{r})] - F_0 = -2\alpha \int (\tilde{\psi}(\mathbf{r}))^2 d\mathbf{r} + \delta \int (\nabla\tilde{\psi}(\mathbf{r}))^2 d\mathbf{r} + \delta\psi_0^2 \int (\nabla\varphi(\mathbf{r}))^2 d\mathbf{r} \tag{F. 5}$$

(*F.* 5)-öt (F. 4)-be írjuk, figyelembe vesszük, hogy $\langle\tilde{\psi}(r)\rangle_T = 0$ és a fázis szerint integrálást a $\varphi(\mathbf{r}) = \sum_k \varphi_k \exp[i\mathbf{k}\,\mathbf{r}]$ Fourier sorfejtés után végezzük el $\varphi_k = \Phi_k + i\chi_k$-t írva. Kapjuk, hogy

$$\langle\psi(\mathbf{r})\rangle_T \alpha\psi_0 \int D\Phi_k D\chi_k \exp\left[i\sum_{\mathbf{k}}(\Phi_k \cos(\mathbf{kr}) + \chi_k \sin(\mathbf{kr}))\right] \cdot$$

$$\cdot \exp\left[-\frac{1}{k_B T}\delta\psi_0^2 \cdot \Omega \sum_{\mathbf{k}} k^2(\Phi_k^2 + \chi_k^2)\right],$$

ahol Ω a rendszer térfogata. Az integrálás egyszerűen elvégezhető és kapjuk:*

$$\langle\psi(\mathbf{r})\rangle_T \alpha\psi_0 e^{-\frac{Q}{2\gamma}} \tag{F. 6}$$

(F. 3)-at és (F. 6)-ot (F. 1)-be behelyettesítve, mely a

$$\langle\psi(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{r}')\rangle \ll 2\langle\psi\rangle^2, \quad |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| = \xi \tag{F. 7}$$

egyszerűbb alakra írható, az

$$e^z\left(1+\frac{z}{e}\right) \ll 2 \tag{F. 8}$$

eredményre jutunk, ahol $z = \pi/2\gamma\xi$. Azonnal látszik, hogy a feltétel csak $z \ll 1$ esetén teljesülhet, amikor is az exponenciális sorba fejthető. Felhasználjuk, hogy

$$\psi_0^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = \frac{N}{2}\,\frac{T_c - T}{T_c}$$

(lásd (II. 1.9)),

$$N = k_F^3/6\pi^2, \quad \gamma = \frac{\varepsilon_F}{k_B T_c}\,\frac{k_F}{3}\,\frac{T_c - T}{T_c},$$

$$\xi = \xi_0\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{-1/2}$$

és nagyságrendi becslésre a következő értékeket vesszük fel:

$$k_B T_c \cong 10^{-3}\,\text{eV}, \quad \varepsilon_F \cong 10\,\text{eV}, \quad \xi_0 \cong 10^{-4}\,\text{cm} \quad \text{és} \quad k_F \cong 10^8\,\text{cm}^{-1};$$

Ekkor $\gamma \cong 10^{11}\,\frac{T_c - T}{T_c}\,\text{cm}^{-1}$, $z \cong 10^{-7}\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{-1/2}$ és (F. 8)-ból a

$$\frac{T_c - T}{T_c} \gg 10^{-13}$$

számérték adódik a Ginzburg—Landau elmélet érvényességi feltételére.

Nézzük most meg, hogy mekkora a fázisfluktuációk hatása, összehasonlítva a kapott feltételt azzal, ami valós rendparaméter-fluktuációk esetén kapható. Ekkor

* Érdemes megjegyezni, hogy ψ_0 és a $\langle\psi\rangle$ várható érték különbözősége csupán a fázisfluktuációk okozta effektus.

$\langle\psi\rangle = \psi_0$ és az (F. 7) feltétel a

$$\frac{z}{e} \ll 1$$

alakra egyszerűsödik, ami megegyezik a Ginzburg-féle feltétellel [49], Kanadoff et al [53] megfogalmazásában. Beírva z előbb megadott értékét kapjuk, hogy

$$\frac{T_c - T}{T_c} \gg 10^{-15}.$$

Látjuk, tehát, hogy a fázisfluktuációk figyelembevétele körülbelül két nagyságrendet ront a Ginzburg—Landau elmélet alkalmazhatósági tartományán. A kritikus tartomány, melyen belül az elmélet már nem érvényes a fluktuációk túlságosan naggyá válása miatt azonban így is messze a mérhetőség határán kívül esik szupravezetők esetében.

IRODALOM

1. *V. L. Ginzburg, L. L. Landau*, Zsetf *20*, 1064, 1950
2. *J. Bardeen, L. N. Cooper, J. E. Schrieffer*, Phys. Rev. *108*, 1175, 1957
3. *L. P. Gorkov*, Zsetf *36*, 1918, 1959
4. *N. R. Werthamer*, Phys. Rev. *132*, 663, 1963
5. *B. Zumino, D. A. Uhlenbrock*, Nuovo Cimento *33*, 1446, 1964
6. *L. Tewordt*, Phys. Rev. *132*, 595, 1963
7. *G. Eilenberger*, Zeit. f. Phys. *182*, 427, 1965
8. *L. P. Gorkov*, Zsetf *37*, 1407, 1959
9. *P. G. de Gennes*: Superconductivity of Metals and Alloys, Benjamin, Inc., New York 1966) Ch. 7.
10. Lásd pl. *J. R. Schrieffer:* Theory of Superconductivity (Benjamin, Inc., New York 1964)
11. *J. R. Schrieffer, D. J. Scalapino, J. W. Wilkins*, Phys. Rev. Letters *10*, 336, 1963
12. *N. Menyhárd*, Nuovo Cimento *443*, 213, 1966
13. *G. Eilenberger, V. Ambegaokar*, Phys. Rev. *158*, 332, 1967
14. *E. D. Yorke, A. Bardasis*, Phys. Rev. *159*, 344, 1967
15. *V. L. Ginzburg*, Zsetf *23*, 236, 1952
16. *L. P. Gorkov, T. K. Melik-Barkhudarov*, Zsetf *45*, 1433, 1963
17. *N. Menyhárd*, Nuovo Cimento *42*, 170, 1966
18. *N. Menyhárd*, Acta Phys. Hung. *21*, 277, 1966
19. *L. D. Landau*, Soviet Phys. *11*, 26, 545, 1937
20. *A. A. Abrikosov*, Zsetf *32*, 1442, 1957
21. *P. G. de Gennes*: Superconductivity of Metals and Alloys (Benjamin, Inc., New York 1966) Ch. 6.
22. *D. Saint James, P. G. de Gennes*, Phys. Letters *7*, 306, 1963
23. *G. A. Baraff, S. Borowitz*, Phys. Rev. *121*, 1704, 1961
24. *D. J. Scalapino, J. R. Schrieffer, J. W. Wilkins*, Phys. Rev. *146*, 263, 1966
25. *G. M. Eliashberg*, Zsetf *38*, 966, 1960
26. *Y. Wada*, Phys. Rev. *135A*, 1461, 1964
27. *D. J. Scalapino, Y. Wada, J. C. Swihart*, Phys. Rev. Letters *14*, 102, 1965
28. *J. C. Swihart, D. J. Scalapino, Y. Wada*, Phys. Rev. Letters *14*, 106, 1965
29. *N. Menyhárd*, Nuovo Cimento *37*, 331, 1963
30. *A. B. Migdal*, Zsetf *34*, 1438, 1958
31. *J. M. Ziman*, Electrons and Phonons (Clarendon Press, Oxford 1960) Ch. V.
32. *M. Fowler, R. E. Prange*, Physics *1*, 315, 1965
33. Lásd pl. *J. R. Schrieffer:* Theory of Superconductivity (Benjamin, Inc., New York 1964) Ch. 7.
34. *D. L. Decker, D. E. Mapother, R. W. Shaw*, Phys. Rev. *112*, 1888, 1958

35. *B. Rosenblum, M. Cardona*, Phys. Rev. Letters *13*, 33, 1964
36. *G. Fischer*, Phys. Rev. Letters *20*, 268, 1968
37. *F. W. Smith, M. Cardona*, Solid State Comm. *6*, 37, 1968
38. *A. A. Abrikosov*, Zsetf *47*, 720, 1964
39. *N. V. Zavaritskii*, Zsetf *43*, 1123, 1962
40. *P. Townsend, J. Sutton*, Phys. Rev. *128*, 591, 1962
G. I. Rochlin, D. H. Douglass, Jr., Bull. Am. Phys. Soc. *10*, 46, 1965
41. *V. L. Pokrovskii*, Zsetf *40*, 641, 1961
42. *A. J. Bennett*, Phys. Rev. *140A*, 1902, 1965
43. *D. R. Tilley, G. J. van Gurp, C. W. Berghout*, Phys. Letters *12*, 305, 1964
44. *W. A. Reed, E. Fawcelt, P. P. M. Meincke, P. C. Hohenberg, N. R. Werthamer*, Proceedings of the 10th Intl. Conf. on Low Temp. Physics, Moscow, 1966
45. *P. C. Hohenberg, N. R. Werthamer*, Phys. Rev. *153*, 493, 1967
46. Lásd pl. *J. R. Schrieffer:* Theory of Superconductivity (Benjamin, Inc., New York 1964) Ch. 4.
47. *N. Fukuda, Y. Wada, S. Otake*, Prog. Theor. Phys. *21*, 343, 1959
48. *A. Zawadowski*, Phys. Rev. Letters *14*, 557, 1965
49. *V. L. Ginzburg*, Fiz. Tverd. Tela, *2*, 2031, 1960
50. *R. A. Ferrell, N. Menyhárd, H. Schmidt, F. Schwabl, P. Szépfalusy*, Phys. Letters *24A*, 493, 1967
51. *R. A. Ferrell, N. Menyhárd, H. Schmidt, F. Schwabl, P. Szépfalusy*, Phys. Rev. Letters *18*, 891, 1967
52. *R. A. Ferrell, N. Menyhárd, H. Schmidt, F. Schwabl, P. Szépfalusy*, Annals of Phys. *47*, 565, 1968
53. *L. P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E. A. S. Lewis, V. V. Palciauskas M. Rayl, J. Swift, D. Aspens, J. Kane*, Rev. Mod. Phys. *39*, 395, 1967
54. *T. M. Rice*, Phys. Rev. *140*, A1889, 1965

MAGYAR FIZIKAI FOLYÓIRAT XIX/4. 1971

NAGY NYOMÁSOK ÉS HATÁSUK EGYES ANYAGOK MÁGNESES TULAJDONSÁGAIRA*

PARDAVINÉ HORVÁTH MÁRTA
MTA Központi Fizikai Kutató Intézet, (Budapest)

A dolgozatban rövid áttekintést nyújtunk a kísérleti fizika egyik kevéssé ismert, de rohamosan fejlődő új ágáról, a nagy nyomások fizikájáról. Ismertetjük a nagy nyomások létrehozásának legfontosabb módszereit, a nyomásmérés eszközeit és a nagy nyomások alkalmazási lehetőségeit, különös tekintettel a mágneses anyagokra. Az utóbbi témakörből bemutatunk néhány jellegzetes kísérleti eredményt.

Bevezetés

A nyomásnak a különböző fizikai jelenségekre és anyagi tulajdonságokra gyakorolt hatásával kapcsolatos első kísérleteket 1670 körül a Firenzei Akadémián végezték, ahol azt szerették volna megállapítani, hogy összenyomható-e a víz. Az alkalmazott nyomás nagysága és az ennek megfelelő térfogatváltozás kicsinysége miatt a kérdésre nem tudtak választ adni. A következő, 1762-ben Angliában végzett ilyen kísérlet már sikeres volt. Egészen a XIX. század végéig a folyadékok és gázok nyomás hatására bekövetkező térfogatváltozása, a p-V-T állapotábra viszonylag szűk hőmérséklet- és nyomástartományban történő vizsgálata volt a kísérletek témája. A XX. század első felében a vizsgálatok már kiterjedtek a fizikai jelenségek egész sorára, és a kísérleti technika fejlődésével egyre nagyobb nyomásokat értek el, egyre szélesebb hőmérséklettartományban. A kísérletek azonban rendszertelenek és koncepciótlanok voltak.

A II. világháború után a nagy nyomások fizikájában erőteljes fellendülés kezdődött, ami nem kis mértékben a vegyi és a hadiipar fejlődésének, a nagy szilárdságú anyagok ipari előállítása terén végbement fejlődésnek volt köszönhető. Ma már a fizikai vizsgálatok köre 400 ezer atmoszféra** nyomásig terjed, igen széles hőmérsékleti tartományban. Nagynyomású kísérletek végezhetők 0,05 K° és 5000 K° hőmérsékleten is. Lehetőség nyílt a szilárd testek számos tulajdonságának (elektromos ellenállás, Hall-effektus, optikai jellemzők, elektron-spin rezonancia, magrezonancia, mágnesezettség, termikus tulajdonságok, röntgen- és neutrondiffrakció stb.) kísérleti vizsgálatára. A kutató két lehetőség között választhat: az egyik lehetőség az, hogy ismert effektusok nyomásfüggését tanulmányozza, hogy a kis nyomáson észlelt effektus jellegének nagy nyomásokon bekövetkező kvantitatív megváltoztatásából következtessen az effektust kiváltó mechanizmusokra, a másik lehetőség új effektusok keresése sokféle anyag szisztematikus vizsgálata útján. A nagy nyomások

* Érkezett 1971. január 16.

** A nyomás elfogadott egysége a bar (10^6 din/cm^2) mellett a nagy nyomások fizikájában egyaránt használják az atmoszféra (1 atm = 1,01 bar) és a kg/cm^2 = 0,98 bar egységeket is.

területén számtalan új jelenség felfedezése várható, pl. szigetelő-fém átmenetek, polimorf átalakulások sora, maximális olvadáspont létezése, vagy az egyik legérdekesebb jelenség, az elektronhéj teljes átrendeződésével járó fázisátalakulás, amelyet a céríumban és a céziumban már megtaláltak.

A kísérleti adatok rohamosan gyűlnek és azt mutatják, hogy a létező elméletek még a legegyszerűbb szilárd testek esetében is hiányosak. Az elmélet pl. nem tudja leírni a mérhető nyomástartományon belül a térfogat nyomásfüggését, aminek oka az lehet, hogy a lezárt elektronhéjak taszító kölcsönhatása csökken a héjátmérő zsugorodása és a héjak átfedése miatt. Nincs elmélet, amely helyesen írná le a szilárd testek allotróp átalakulásait, nemhogy nagy nyomáson, de még atmoszférikus nyomás mellett sem. Vannak azonban olyan területek is, ahol az elmélet annyira fejlett, hogy mennyiségileg is összehasonlítható a kísérlettel. Például az ionos kristályok energiaszintjeinek nagy nyomások hatására előálló eltolódásai jól számíthatók.

A mágnesség elmélete sincs olyan állapotban, hogy a nagy nyomásokon végzett kísérletek eredményeit kvantitatíven összevessük az elmélettel. Csak arra van lehetőség, hogy fémekben vagy ötvözetekben nyomás alatt mért fázisátalakulások paramétereit valamilyen korrelációba hozzuk az elektronok kicserélődési kölcsönhatásával. A kicserélődési kölcsönhatások tanulmányozásához igen fontos lenne a rácsparaméter változtatása, amelyet azonban megnehezít az, hogy a legtöbb ferromágneses anyagnak kicsi a kompresszibilitása.

A hőmérséklet és a nyomás hatásának egyidejű vizsgálata is sokat segíthet a jelenségek megértésében. A rácsrezgések és az elektronok kölcsönhatásából származó effektusok gyakran felülmúlják a hőtágulás hatását. Állandó térfogat mellett mérhető a hőmérséklet hatása olyan fizikai paraméterekre, amelyeket különben a hőtágulás elfed. Ilyen pl. az ónban a Knight-eltolódás hőmérsékletfüggése [1].

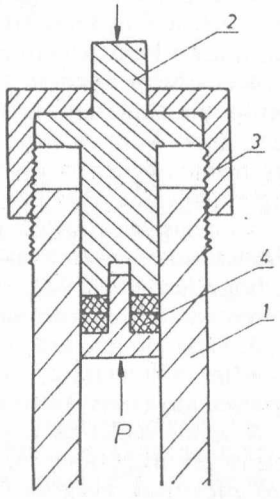
Az impulzustechnika, a lökéshullámok által létrehozott extrém nagy, néhány megabart elérő nyomások már eddig is nagyon szép és váratlan eredményeket adtak, függetlenül attól, hogy ezek a nyomások csak néhány μsec ideig hatnak. Egyes fázisátalakulásokat szinte könnyebb ily módon megfigyelni. Ma ez még csak a „kevesek technikája", nagyon sok megoldásra váró problémával, de a rohamléptekkel fejlődő technika valószínűleg sok új lehetőség forrása lesz.

1. Nagynyomású kísérletek technikája

1.1. *Nagy nyomások létrehozása*

Az első kérdés, ami a nagy nyomások létrehozásával kapcsolatban felmerül: miből készüljön a nagynyomású kísérleti kamra. Az anyaggal szemben támasztott alapvető követelmény, hogy számottevő deformáció nélkül képes legyen igen nagy feszültségeket elviselni. Ilyen anyagok az acélok és a gyorsacélok, amelyek megfelelő hőkezeléssel igen nagy szilárdságúvá és keménységűvé alakíthatók. A nagy nyomások tartományában wolframkarbidot is használnak, és gyakran a fenti anyagokkal kombinálják. Nagyon sokszor fontos, hogy a nyomáskamra anyaga ne legyen mágneses. Erre a célra igen megfelelő a berilliumbronz, amely gyengén diamágneses és megfelelő hőkezelés után kb. 20 kbar nyomásig használható. A legutóbbi időkben jelentek meg az első közlemények titánötvözetek felhasználásáról. Ezek az ötvözetek gyenge hőmérsékletfüggésű paramágneses anyagok [2].

A nyomás nem közvetlenül hat az anyagmintára. A nyomást közvetítő közeg adja át és ezzel a közeggel szemben elég súlyosak a követelmények. Kívánatos, hogy a nyomást hidrosztatikusan adja át, kis kompresszibilitású, rossz hő- és elektromos vezető legyen; ha szilárd anyag közvetíti a nyomást, akkor olvadáspontja magas legyen és a nyomás hatására magasabb hőmérsékletek felé tolódjon el; ezenkívül kémiailag közömbös és hőálló legyen. A nyomásátadó közeg lehet gáz (Ar, N_2); lehet folyadék (petróleum-olaj keverék), de itt a hidrosztatikusság csak 25—30 kbar nyomásig tart, mert e fölött a folyadékok vagy megszilárdulnak, vagy igen nagy lesz a viszkozitásuk. A legmagasabb hőmérsékletek és nyomások tartományában szilárd nyomásátadó közeget használnak. A legmegfelelőbb erre a célra a pirofillit, a zsírkő és a hexagonális szerkezetű bórnitrid.



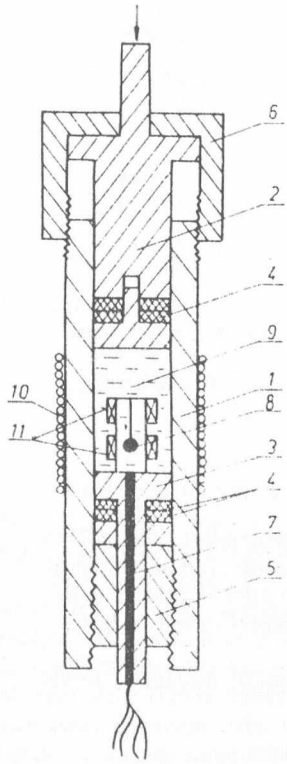
1. ábra. „Kompenzálatlan felület" elve

A nyomást a kamrában meg kell tartani, és ez azt jelenti, hogy a tömítések igen sok problémát okoztak a kutatóknak. A tömítéseknek egyszerre kell kompresszibiliseknek és kis belső súrlódásúaknak lenniük. Eddig csak a két követelmény kompromisszumát tudták megvalósítani. A tömítéseknek belülről nagy, kívülről kis nyomást kell elviselniük, tehát nagy kell hogy legyen a szilárdságuk. *Bridgman*, a nagy nyomások technikájának legkiemelkedőbb kutatója a tömítésekre is talált megoldást, és a „kompenzálatlan felület" elvét ma gyakorlatilag minden nagynyomású berendezésben alkalmazzák. Az elvet az 1. ábra szemlélteti. Az ① hengerben tömíteni kell a ② jelű dugattyút. A kezdeti tömítést a ③ menetes sapka meghúzásával lehet elvégezni. Ha nő a nyomás, akkor a dugattyú A alapterületére ható $F=p\cdot A$ erő egyensúlyt tart a ④ tömítőgyűrűre ható $F'=p'\cdot A'$ erővel. Mivel $A'<A$ (rendszerint $A=1{,}25A'$), így $p'>p$, tehát elvben a nyomás elvesztése nem lehetséges. A tömítések problémakörébe tartozik az elektromos vezetékek tömítésének beépítése a nyomáskamrába, sőt arra is van lehetőség, hogy rádiófrekvenciás energia bevitelét is megvalósítsák.

Alacsony hőmérsékleteken jól használható *Lazarev* és *Kan* „jégbombája" (1944). Ha vízzel töltött, nagynyomású kamrát lassan lehűtenek, a kamra belsejében egyenletes nyomáseloszlás alakul ki. Cseppfolyós hélium hőmérsékletén ($T=4{,}2$ K°) kb. 2 kbar nyomás hozható így létre. Az elektromos kivezetéseket vízzel töltött kapillárisokon keresztül valósítják meg. Nem túl magas. (kb. 100 C°) hőmérsékletig használható a szilárd nitrogénnel, 63 K° hőmérsékleten megtöltött kamra, amelyben melegítéssel állandó térfogaton nyomásnövekedést kapunk.

Az egyik legkényelmesebb és legelterjedtebb eszköz nem túl nagy (20 kbar) nyomások létrehozására, tetszőlegesen alacsony hőmérséklettől kb. 400 K°-ig a vízmentes petróleum-olaj keverékkel töltött „bomba". Felépítését a 2. ábra szemlélteti. Az ① vastagfalú hengerben, amelyet alsó végén az ⑤ csavarral rögzített ③ dugó zár le, a következő módon hozzuk létre a nyomást: a hengerben a ② tömített dugattyú mozog, amelynek helyzetét a ⑥ menetes zárósapka rögzítheti. Ha az olajjal megtöltött bombát prés, vagy nagyáttételű satú pofái közé helyezzük, a dugattyú benyomásával a kívánt hidrosztatikus nyomásig komprimáljuk az olajat. A dugattyút

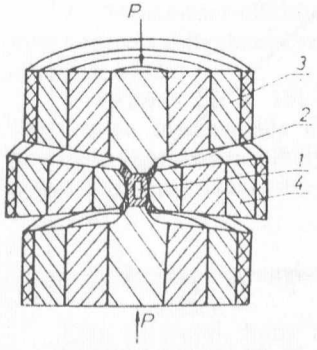
rögzítjük, a bomba kivehető a présből és a mérőberendezéshez illeszthető. A méréseket állandó nyomáson történnek; különböző nyomásoknak a dugattyú különböző helyzetei felelnek meg. A mérendő anyagmintát ⑧ megfelelő módon rögzítjük a bombában, a méréshez szükséges elektromos kivezetések a ⑦ kónuszos furaton mennek át. Ezek tömítése nagy szilárdságúra polimerizált, jól szigetelő araldittal történhet. A tömítéseket a kompenzálatlan felületek elve alapján a ④ teflon és vörösrézgyűrűk biztosítják. A 2. ábra mágneses szuszceptibilitásmérésre alkalmas bombát mutat be. A ⑩ gerjesztő tekercs által keltett váltakozó mágneses térben a mérőtekercsekkel ⑪ a minta ⑧ mágnesezettségváltozásának megfelelő indukált feszültséget detektálhatjuk. A mérési hőmérséklet változtatása külső fűtőtest, illetve hűtőközeg, vagy belső grafitfűtőtest alkalmazásával történhet. Ha a berilliumbronzból készült bomba belső átmérője 4 mm, külső átmérője 23 mm, az elérhető nyomás 20 kbar.



2. ábra. Nagynyomású bomba

Érdemes megemlíteni a 77 K° és 500 K° közt használható, 12 kbar nyomást adó, titánötvözetből készült bombát, amelynek belső furata 3 mm és súlya mindössze 3.5 g. Ez a bomba mágneses mérlegben történő felhasználásra készült [2].

Szintén *Bridgman* nevéhez fűződik a „belt" (öv) néven ismert berendezés. Ez, és ennek változatai már határozottan nagy nyomásokon (≥ 100 kbar) és igen magas hőmérsékleteken (1000 C°) is használhatók. Elvi felépítését a 3. ábra mutatja. A berendezésben a nyomás folyamatosan változtatható. Az ① minta két kúpos ③ „dugattyú" közt helyezkedik el, és az egész kamra nagy teljesítményű présben van. A ④ „belt", azaz öv, körülveszi a mintakamrát, mintegy előfeszíti, összeszorítja a berendezést. Ha kívülről nyomófeszültséget alkalmazunk, a belső nyomás előbb kiegyenlíti a külső nyomást és csak azután lépnek fel a tágító feszültségek. Ezt a célt szolgálja az is, hogy a kamra testét és az övet több koncentrikus, esetleg különböző anyagokból készült réteg alkotja. A nyomásátadó közeg szilárd és körülveszi az anyagmintát. A pirofillitbe grafit vagy fém fűtőtest építhető be; a fűtőáram bevezetése a kúpos dugattyún keresztül történik. Az elektromos kivezetések a pirofilliten keresztül, talkummal tömítve, az öv és a dugattyú közt haladnak. Az ilyen berendezésekhez, ha 1 cm^3 térfogatban 100 kbar nyomást akarunk elérni, 1000 tonnás prést kell alkalmazni.

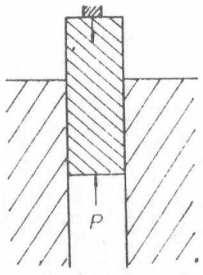


3. ábra. „Belt" típusú nagynyomású kamra

Még nagyobb nyomásokra (400 kbar, 3000 C°) alkalmazhatók a tetraéder vagy oktaéder alakú kamrák, amelyeknek minden oldallapját külön préssel nyomják.

1. 2. *A nyomás mérése*

A nagynyomású kísérleti adatok interpretációja csak akkor lehetséges, ha a kísérleti nyomásskála megfeleltethető a termodinamikai skálának. Ennek a megfeleltetésnek az elérésére nyomásetalont dolgoztak ki. A primér normália a súlyterhelésű nyomásmérő. Elvét a 4. ábra szemlélteti. A terhelt dugattyút egyensúlyban tartják hidraulikus nyomással, ami a dugattyú alapjára hat. A nyomás a kiegyensúlyozó súly és a dugattyú alapterületének hányadosa. A gyakorlati megvalósítás sokkal bonyolultabb, mivel nagy nyomásoknál deformálódik a henger, és megváltozik a dugattyú effektív felülete.



4.ábra. Súlyterhelésű manométer elve

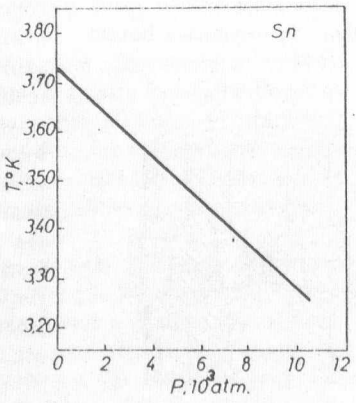
Az egyes kísérletek közben a nyomás mérésére szekunder normáliákat használnak. Ezek valamilyen fizikai mennyiség adott nyomásra bekövetkező, reprodukálható és jól mérhető változásán alapulnak. Nyomás hatására változik a fémek ellenállása; ezen alapul a manganin ellenállás-manométer használata. A megfelelően hőkezelt manganin-huzal ellenállása 13 kbar nyomásig lineárisan kb. 25 kbar nyomásig a linearitástól néhány %-ra eltérően, jól reprodukálhatóan változik. Az ellenállás „nyomástényezője", amelynek hőmérsékletfüggése elhanyagolható:

$$\frac{1}{R_0}\frac{dR}{dp} \sim 2{,}5 \cdot 10^{-6}\ \text{bar}^{-1}.$$

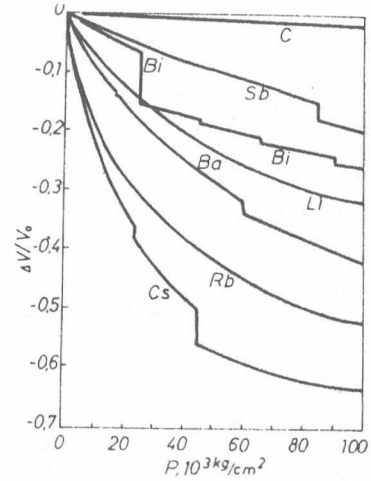
Atmoszférikus nyomáson 100 ohm ellenállású manganin-manométer ellenállása 1 kbar nyomásváltozás hatására 0,25 ohmot változik. A manganin hőfokténye zője a szobahőmérséklet környékén viszonylag kicsi. Itt a manganin ellenállásának a hőmérséklet függvényében elég lapos maximuma van. Más hőmérsékleten a hőfoktényezőt a mérésnél figyelembe kell venni.

Alacsony hőmérsékleten igen jó manométerek a szupravezető anyagok, mivel átalakulási hőmérsékletük és állandó hőmérsékleten kritikus mágneses terük nyomásfüggő. Pl. az ólom kritikus hőmérséklete, $T_c = 7{,}18$ K°, $dH_c/dp = -9{,}95 \cdot 10^{-3}$ gauss/atm; a tantálé $T_c = 4{,}4$ K°, $dT_c/dp = -2{,}65 \cdot 10^{-6}$ fok/atm, $dH_c/dp = 0{,}90 \cdot 10^{-3}$ gauss/atm.

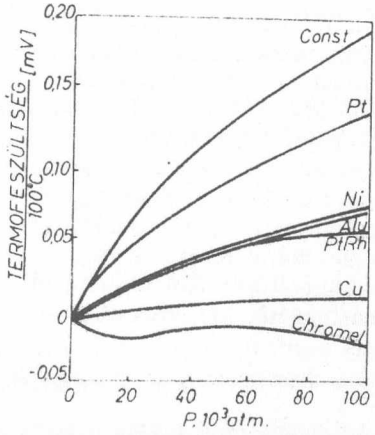
Nagy nyomásokon jól definiált polimorf átalakulások adják a hitelesítési pontokat. A nyomáskamrákat rendszerint ezek alapján kalibrálják, a nyomás hatására bekövetkező térfogat- vagy ellenállásváltozást mérik. Ilyen hitelesítő pontok a Bi, Cs, Ba átalakulási pontjai. A hőmérsékletet általában a nyomáskamrába beépített termopárral mérik. A nyomás hatását a termofeszültségre még *Bridgman* [4] megmérte, az ő méréseit ismételte meg és egészítette ki *Bundy* [5]. A 7. ábra a nyomás hatására bekövetkező termofeszültségváltozást ábrázolja 100 C° hőmérsékletkülönbség mellett.



5. ábra. Az ón kritikus hőmérsékletének nyomásfüggése [42]



6. *ábra.* Néhány anyag nyomás hatására bekövetkező térfogatváltozása [43]



7. *ábra.* A termofeszültség változása nyomás hatására [5]

1. 3. *Speciális berendezések*

A kísérleti technika ma már annyira fejlett, hogy nem jelent különösebb nehézséget olyan kísérletek elvégzése sem, ahol a vizsgálandó paraméter méréséhez különleges követelményeknek kell eleget tenni.

A legtöbb nagynyomású mérés értelmezéséhez szükség van a kompresszibilitás ismeretére. Nagy nyomásokon végzett röntgen-diffrakciós mérések közvetlenül szolgáltatják a kompresszibilitást, de nem érdektelen pl. a fázisátalakulások röntgenvizsgálattal történő nyomon követése sem. Ezeket a célokat szolgálják a nagynyomású röntgen-diffrakciós berendezések [6], amelyekkel 100—150 kbar nyomástartományban lehet dolgozni. Ma már ezeknek a kísérleteknek az eredményeként a periódusos rendszer elemei nagy többségének ismerjük a kompresszibilitását. A röntgensugarat berillium-kúpon keresztül vezetik be a kamrába; nyomásátadó közegként általában litiumot használnak.

A Mössbauer-effektus vizsgálatához szintén berillium ablakot használnak, míg neutron-diffrakciós vizsgálatokhoz a neutronok számára átlátszó ablak alumíniumból készül.

Drickamer [5, p. 16] 3—400 kbar nyomásig végzett optikai vizsgálatokat. Félvezetőkben abszorpciós éleket mért „belt" típusú berendezésben. A fénysugarat a támasztógyűrűben elhelyezett ablakon vezette be a mintához. Az ablak 20 kbar nyomáson megolvasztott, feszített, átlátszó kősó-kristály volt.

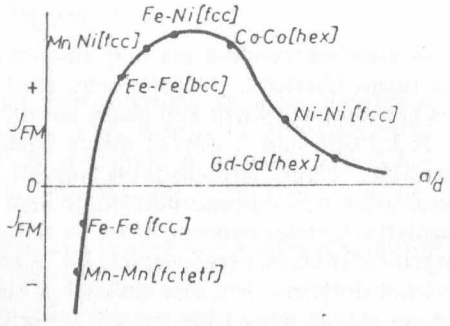
2. Nagy nyomások hatása az anyagok mágneses tulajdonságaira

Elég meglepő, hogy rendszeres, céltudatos kutatómunkáról, amely a nyomás mágneses tulajdonságokra gyakorolt hatásának vizsgálatára irányul, alig beszélhetünk. Az elmélet sem tett egyelőre sokat azért, hogy az utóbbi húsz év folyamán

összegyűlt, rendezetlen adathalmazt elemezze és céltudatos kutatásra ösztönözzön. Pedig a nyomás hatásának vizsgálatával bepillantást nyerhetünk az elektronok közti kölcsönhatás mechanizmusába, amely a mágnesség alapkérdéseit érinti. Ezt a kölcsönhatást — elég önkényesen — két részre oszthatjuk: *a)* az atomon belülire, amely az átmeneti fémek *d* és *f* héjában megakadályozza az elektronok spinmomentumának teljes kompenzálódását és ezzel létrehozza az atomok mágneses momentumát; *b)* az atomok közti kölcsönhatásra, amely ezeket az atomi momentumokat rendezi. Adott hőmérséklet alatt ez a kölcsönhatási energia összemérhető a termikus energiával, és ez a hőmérséklet (a Curie, Néel-pont) az atomok közt ható erőkre jellemző. Mérni lehet a nyomás hatását a telítési mágnesezettségre, ez az atomon belüli kicserélődési kölcsönhatásról ad felvilágosítást; és az átalakulási hőmérséklet nyomásfüggését, ami viszont az atomok közti kölcsönhatásról ad információt.

2. 1. *A kicserélődési energia távolságfüggése*

Az elmélet már régóta figyelembe veszi, hogy a kicserélődési integrál távolságfüggő; ezt tükrözi a 8. ábrán látható jól ismert Bethe—Slater görbe. A függőleges tengely a kicserélődési integrált, amely a kicserélődési energiával, illetve a T_c, T_N átalakulási hőmérséklettel arányos, a vízszintes tengely pedig a legközelebbi szomszédok közti távolság és a betöltetlen héj átmérőjének arányát ábrázolja. Nem egészen indokolt, hogy egy görbén ábrázoljuk a különböző kristályszerkezetű anyagokat, de arra jó ez az eljárás, hogy a nyomás hatására bekövetkező változások előjelét és hozzávetőleges nagyságát megadja, ha feltesszük, hogy nyomás hatására csak az atomok közötti távolság változik.



8. ábra. A kicserélődési integrál távolságfüggése

Az első méréseket a mágnesezettség nyomásfüggésére *Nagaoka* és *Honda* [7] végezte 1898-ban. Céljuk az volt, hogy magnetostrikciós méréseiket az

$$\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial H} = -D\frac{\partial \sigma}{\partial p}$$

összefüggés alapján ellenőrizzék. (D az anyag sűrűsége; V a térfogat, σ a telítési mágnesezettség). Vason és nikkelen mértek kb. 250 bar nyomáson, kis mágneses térben és megállapitották, hogy vasban $\partial\sigma/\partial p < 0$, míg nikkelre $\partial\sigma/\partial p > 0$, későbbi eredményeik szerint [8] $\partial\sigma/\partial p(\mathrm{Ni}) < 0$. Ebert és Kussman [9] szobahőmérsékleten, 2 kOe térben, 3 kbar nyomásig mérték a vas és nikkel relatív mágnesezettségváltozását. Szerintük $\frac{1}{\sigma_s}\frac{\partial \sigma_s}{\partial p} = -6 \cdot 10^{-7}$/bar vasra és $-2{,}8 \cdot 10^{-7}$/bar nikkelre. Galperin [10] újabb mérései szerint vasra $\frac{1}{\sigma_s}\frac{\partial \sigma_s}{\partial p} = -1{,}70 \cdot 10^{-7}$/bar, míg *Kouvel* [11] szerint ez a mennyiség $-2{,}78 \cdot 10^{-7}$/bar. *Stacey* [12] mérte a nikkel mágnesezettségváltozását és 1 kbar nyomásra $+360 \cdot 10^{-7}$/bar, 10 kbar hatására $50 \cdot 10^{-7}$/bar értéket kapott (Az általa alkalmazott nyomás nem nevezhető hidrosztatikusnak, ugyanis az anyagmintát

a mágnespofákkal szorította össze.) *Gugan* [13] mérte a nikkel térfogategységre eső mágnesezettségének (Ms) változását, és $\frac{1}{M_s}\frac{\partial M_s}{\partial p}=0$ értéket kapott, ami egyezik *Klitzing* és *Gielessen* [14] eredményével. Az egységnyi anyagmennyiségre vonatkozó mágnesezettség σ_s közvetlen kapcsolatban van az atomi momentumokkal, ugyanis

$$\frac{1}{\sigma_s}\frac{\partial \sigma_s}{\partial p}=\frac{1}{M_s}\frac{\partial M_s}{\partial p}+\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}=\frac{1}{M_s}\frac{\partial M_s}{\partial p}-\varkappa,$$

ahol $\varkappa$ a kompresszibilitás [$\varkappa_{Ni}=-5{,}5\cdot10^{-7}$/bar]. Így ezekből a nikkelre $\frac{1}{\sigma_s}\frac{\partial \sigma_s}{\partial p}=$ $=-5{,}5\cdot10^{-7}$/bar adódik.

Kouvel és társainak [11] mérései polikristályos nikkelre $+1{,}31\cdot10^{-7}$/bar értéket, egykristályra pedig $-1\cdot10^{-7}$/bar értéket adtak. Az utóbbi adat egyezik a térfogati magnetostrikcióból számolt értékkel.

Ezek a mérések szobahőmérsékleten történtek, ahol a méréstechnika viszonylag egyszerű. Ez a körülmény erősen lecsökkenti az eredmények értékét, mivel ha egy adott hőmérsékleten mérjük a telítési mágnesezettség nyomásfüggését, az több effektus szuperpozícióját tükrözi. Ha feltesszük, hogy a telítési mágnesezettség hőmérséklet-függése a következő alakú:

$$\sigma_s=\sigma_0 f\left(\frac{T}{T_c}\right),$$

és f explicite nem függ a nyomástól, akkor σ_s megfigyelt változása vagy σ_0 (a telítési mágnesezettség $T=0$ K° hőmérsékleten), vagy T_c nyomásfüggését tükrözi. A két mennyiség kapcsolatát a következő kifejezés szolgáltatja:

Szerző	$\frac{1}{\sigma_s}\frac{\partial \sigma_s}{\partial p}$ bar^{-1}	
	Fe	Ni
Nagaoka [7, 8]	$=0$	$=0$
Ebert [9]	$-6\cdot10^{-7}$	$-2.8\cdot10^{-7}$
Galperin [10]	$-1{,}7\cdot10^{-7}$	
Kouvel [11]	$-2{,}78\cdot10^{-7}$	$+1{,}31\cdot10^{-7}$
		egykristály $-1{,}0\cdot10^{-7}$
Stacey [12]		$+360\cdot10^{-7}$
		$-50\cdot10^{-7}$
Gugan [13]		$(-5{,}5\pm4)\cdot10^{-7}$
Klitzing [14]		$(-5{,}5\pm1{,}2)\cdot10^{-7}$

$$\frac{1}{\sigma_s}\frac{\partial \sigma_s}{\partial p}=\frac{\frac{1}{\sigma_0}\frac{\partial \sigma_0}{\partial p}-\frac{T}{\sigma_s}\left(\frac{\partial \sigma_s}{\partial T}\right)_p\frac{1}{T_c}\frac{\partial T_c}{\partial p}}{1+\frac{3\alpha T}{\varkappa}\frac{1}{T_c}\frac{\partial T_c}{\partial p}},$$

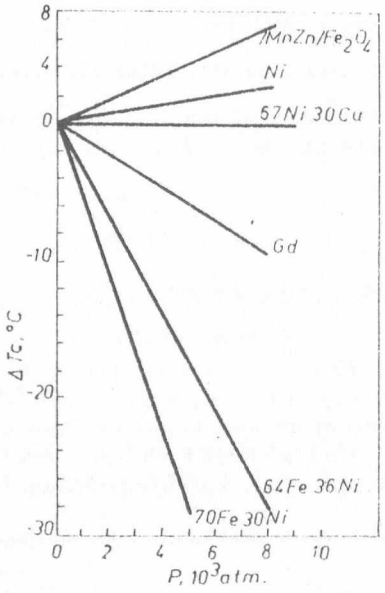
ahol α a lineáris hőtágulási együttható, $\varkappa$ a kompresszibilitás.

A Curie-pont nyomás hatására bekövetkező változását *Patrick* [15] több anyagon is megmérte. Eredményeit a 9. ábra szemlélteti. Mérései azt mutatták, hogy a vasban $\partial T_c/\partial p=0\pm0{,}1$ fok/bar. *Esztrin* [16] 1969-ben szintén nyomásfüggetlen Curie-pontot mért. Ezek az adatok nem egyeznek a Bethe—Slater görbével, mert ha feltesszük, hogy a nyomás az atomok közötti távolságra hat, akkor a vasban a térfogatcsökkenés igen erős Curie-pont csökkenéssel járna. Lehet, hogy ezt a változást az atomon belüli kölcsönhatások egyenlítik ki, azaz a d-héj átmérője csökken.

Patrick [15] nikkelre $\partial T_c/\partial p = +0{,}35$ fok/kbar értéket kapott. Ez valószínű, mert ha a másodrendű fázisátalakulásra alkalmazzuk az Ehrenfest-egyenletet:

$$\frac{1}{T_c}\frac{\partial T_c}{\partial p} = \frac{3\Delta\alpha}{D\Delta C_m},$$

ahol $\Delta\alpha$ a lineáris hőtágulás, ΔC_m a fajhő ugrása a Curie-pontban és $\Delta\alpha < 0$, $\Delta C_m < 0$, akkor ebből következik, hogy $\partial T_c/\partial p > 0$. Ha ez így van, akkor a legtöbb mérésből kapott $\partial\sigma_s/\partial p < 0$ arra mutat, hogy $\partial\sigma_0/\partial p < 0$. Patrick [15] által a gadoliniumra kapott negatív $\partial T_c/\partial p = -1{,}2$ fok/bar érték sem összeegyeztethető a Bethe—Slater görbével.



9. *ábra.* A Curie-pont nyomásfüggése [15]

Az ötvözetek közül a Fe-Ni rendszert vizsgálták a leggyakrabban. Közismert, hogy a 30% Ni-t tartalmazó ötvözeteknek szobahőmérséklet környékén anomálisan nagy pozitív térfogati magnetostrikciója van, ezért várható, hogy a mágnesezettség erősen csökken a nyomás növelésével. Ezt *Ebert* és *Kussman* [9], valamint *Gugan* [13] mérései igazolták, míg *Patrick* [15] és *Kaneko* [17] a Curie-pont nyomás hatására bekövetkező erőteljes csökkenését állapították meg. A mágnesezettség erős változása nem magyarázható egyedül a Curie-pont változásával, σ_0 értéke is meg kell, hogy változzon. *Kondorszkij* [18] alacsony hőmérsékleten végzett mérései igazolták a σ_0 változását.

Kouvel [11] szerint a rendezetlen, kb. 20% mangánt tartalmazó Ni-Mn ötvözetben nyomás hatására bekövetkező nagy mágnesezettségváltozást nem az atomi momentumok nagyságának, hanem irányának megváltozása okozza. Ez azzal magyarázható, hogy az anyagban a Ni-Ni és Ni-Mn párkölcsönhatások ferromágnesesek, a Mn-Mn kölcsönhatások antiferromágnesesek. A rendezetlen ötvözetben a nagyszámú antiferromágneses Mn-Mn kölcsönhatás a momentumok bizonyos rendeződését idézi elő. Rendezetlen ötvözetben lehetnek olyan atomok, amelyek helyén a kicserélődési tér nagyon kicsi. A kis kicserélődési teret érző momentumok iránya a nyomás hatására egyre erősödő Mn-Mn antiferromágneses kölcsönhatás miatt könnyen megváltozhat. Megfelelő hőkezeléssel rendezett Ni_3Mn ötvözet alakul ki, amelyben a Mn-Mn párok, tehát az antiferromágneses kölcsönhatások száma erősen csökken, nagyobb lesz a telítési mágnesezettség és ez kevésbé függ a nyomástól.

A ritka földfémekben is érdekes a nyomás hatása. Itt a 4*f*-héj átmérője kb. 10-szer kisebb, mint az atomtávolság, nincs köztük átfedés és így nem lehetséges *f-f* közvetlen kicserélődés. A mágneses tulajdonságokat a mágneses törzseknek a vezetési elektronokon keresztül bekövetkező indirekt kölcsönhatása magyarázza. A változatos mágneses szerkezetű ritka földfémek mágneses fázisátalakulási hőmérséklete arányos ennek az indirekt kölcsönhatásnak az erősségével. Elméleti modellek a kölcsönhatás erősségének az atomtávolságtól való függésére egészen jó

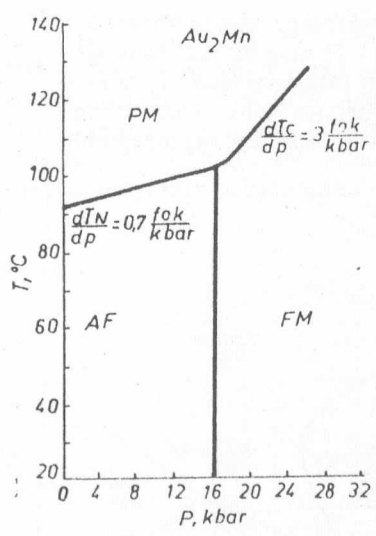
egyezést adnak. Gd-tól Ho-ig a kicserélődés erőssége az atomtávolság és az *f*-héj átmérője hányadosának függvényében monoton nő [19]. Igen érdekes, hogy egyes ritka földfémekben és ötvözeteikben [20] az átalakulási hőmérséklet nyomásfüggése nem lineáris; néhány kbar nyomásnál maximumot mutat. Ezt azzal magyarázzák, hogy a Brillouin-zónában az állapotsűrűség és a zóna alakja is változik a nyomás hatására [21]. A mágnesezettség nyomás hatására bekövetkező változását *Bloch* és *Pauthenet* [22] a vezetési elektronoknak tulajdonítják.

2. 2. *Mágneses fázisátalakulások*

Egy anyag mágneses szerkezetét a szabad energia minimumfeltétele határozza meg. Mágneses anyagok szabad energiája függ a hőmérséklettől, a nyomástól és a mágneses tértől. Ha ezek a paraméterek változnak, akkor mágneses fázisátalakulás útján az anyagban új, energetikailag kedvezőbb mágneses szerkezet alakulhat ki. A mágneses fázisátalakulások végbemehetnek rendezett és rendezetlen, vagy két különböző rendezett mágneses szerkezetű állapot között, lehetnek első- vagy másodrendűek.

A másodrendű fázisátalakulások klasszikus példája a mágnesesen rendezetlen fázisból a Curie-pontban kialakuló rendezett mágneses szerkezet.

Másodrendű rend-rend átalakulás jön létre az Au_2Mn intermetallikus vegyületben. Helikoidális antiferromágneses szerkezetből $H_c \cong 10$ kOe mágneses térben az anyag ferromágnesessé alakítható. Többen megmérték ennek a kritikus térnek a nyomásfüggését, és $dH_c/dp = -0{,}68$ Oe/bar értéket kaptak [23]. Ennek az értéknek $H_c = 0$ térre történő extrapolálása alapján várható, hogy az Au_2Mn külső tér nélkül, egyedül nyomás hatására is ferromágneses állapotba vihető át. *Wayne* és *Smith* [24] mérték az Au_2Mn p—T fázisdiagramját, és bebizonyították ennek az átalakulásnak a létezését. Az átalakulás másodrendű, de véges szélességű nyomástartományban megy végbe. Itt az eredetileg spirális mágneses szerkezet előbb ernyőszerűen összecsukódik (H vagy P hatására), ha a teret vagy a nyomást tovább növeljük, ez az ernyő lassan összecsukódik a telített ferromágneses állapot bekövetkeztéig.



10. ábra. Az Au_2Mn vegyület mágneses fázisábrája [24]

A kicserélődési kölcsönhatás távolságfüggése eredményezheti azt is, hogy mágneses fázisátalakulások elsőrendűek lesznek. *Bean* és *Rodbell* [25] megmutatta, hogy nagy kompresszibilitású anyagokban, ahol dT_c/dp nagy, a mágneses rendezetlenség átalakulás lehet elsőrendű. Hogy adott esetben az átalakulás milyen típusú, az a kicserélődési és a rugalmas energia viszonyától, a kompresszibilitástól ($\varkappa$) és a kicserélődési energia nyomás hatására bekövetkező változásától (β) függ.

Ha egy rendszer kicserélődési energiájának távolságfüggését molekuláris tér

közelítésben

$$T_c = T_0\left[1+\beta\frac{V-V_0}{V}\right]$$

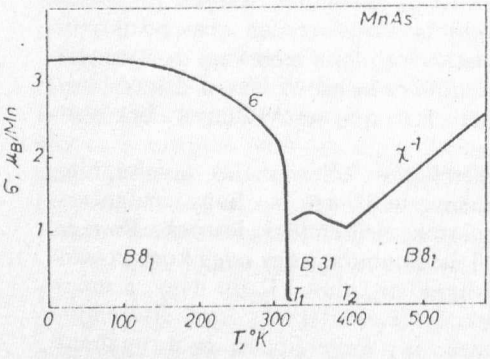
alakban írjuk fel, majd a szabad energia minimalizálása alapján meghatározzuk a térfogat és a mágnesezettség egyensúlyi állapotait, akkor ezek kifejezéseiben szerepelni fog az

$$\eta = \frac{3}{2}Nk\varkappa T_0\beta^2$$

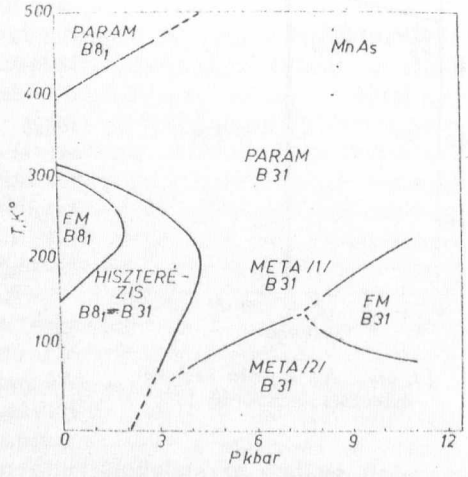
paraméter. Ha $\eta > 1$, akkor az átalakulás elsőrendű, míg $\eta < 1$ esetében az átalakulás másodrendű lesz [25]. Néhány anyagra mérték ezt a paramétert és jó egyezést találtak az elmélettel [26].

	T_c, T_N K°	$\partial T_c/\partial p$ fok/kbar	$\varkappa$	β	η	Az átalakulás rendje
MnAs	313	−16,0	4,5	12	1,82	FM→PM I
MnTe	310	2,3	2,3	−3,3	0,45	AF→PM II
MnP	291	1,2	1,5	−2,7	0,014	FM→PM II
CrTe	343	−6,2	2,2	8	0,34	FM→PM II
$MnAu_2$	365	0,68	1,3	1,4	0,004	AF→PM II

Elsőrendű mágneses rend-rendezetlenség fázisátalakulás megy végbe a MnAs-ben. *Menyuk* és munkatársai [27] megmérték az anyag p—T—H diagramját. Atmoszférikus nyomáson a 11. ábra szemlélteti a MnAs mágneses tulajdonságait. T_1 hőmérsékleten az anyag elsőrendű fázisátalakulással paramágnesessé válik, a két állapot között van egy rejtélyes szakasz, Néel pontra emlékeztető szuszceptibilitás maximum-

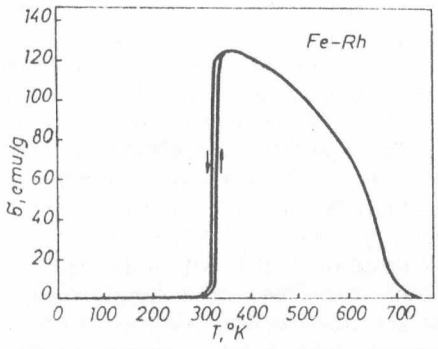


11. ábra. A MnAs mágnesezettségének hőmérsékletfüggése atmoszférikus nyomáson [27]



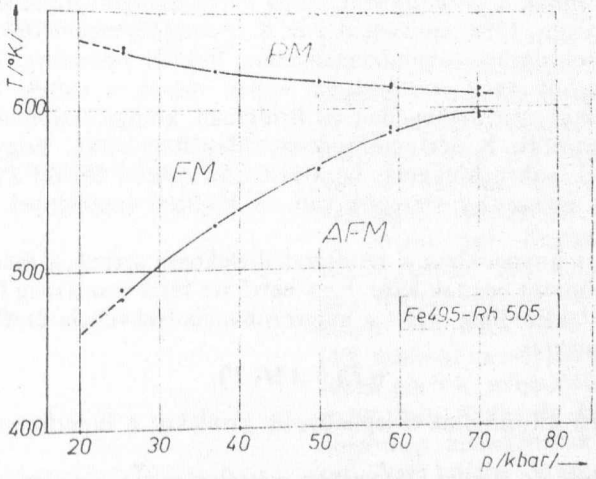
12. ábra. A MnAs mágneses p—T állapotábrája [27]

mal és más kristályszerkezettel. Az antiferromágneses rendet a neutrondiffrakciós vizsgálatok [28] kizárják, viszont megállapítható, hogy a két szerkezetben más a Mn-atomok állapota, az alacsony spinű állapotból magas spinűbe kerülnek át. T_1 hőmérsékleten a hexagonális $B8_1$ szerkezet ugrásszerűen ortorombikus B31 szerkezetbe megy át, T_2-ben ez folyamatosan visszaalakul a $B8_1$ szerkezetbe. Az anyag mágneses p—T. állapotábráját mutatja be a 12. ábra [27]. Ha a nyomást 0-ról 2 kbar-ra növeljük, az anyagok 0 K° környékén paramágneses B31 közbülső szerkezettel, majd 430 K°-on átmegy a $B8_1$ paramágneses szerkezetbe. 10 kbar nyomásnál, 0 K° hőmérsékleten az anyag metamágneses, tehát mágneses térrel telíthető paramágneses állapotban van, ez az állapot a hőmérséklet növelésével spontán ferromágnesessé rendeződik, majd a B31 fázis Curie-pontján át a vizsgált tartományban B31 paramágneses fázisban marad. A meta (1) fázisban $dH_c/dT > 0$, a meta (2) fázisban $dH_c/dT < 0$. Ha adott hőmérsékleten a nyomást csökkentve indulunk el, azt tapasztaljuk, hogy a B31 fázis stabil marad egészen kis nyomásokig és csak ott következik be az elsőrendű para-ferromágneses átalakulás. A hőmérséklet csökkenésével (100 K°) a paramágneses fázis atmoszférikus nyomáson is megmarad. A szerzők [27] eredményeiket a sávmodell alapján értelmezik.



13. ábra. A Fe—Rh ötvözet mágnesezettségének hőmérsékletfüggése atmoszférikus nyomáson

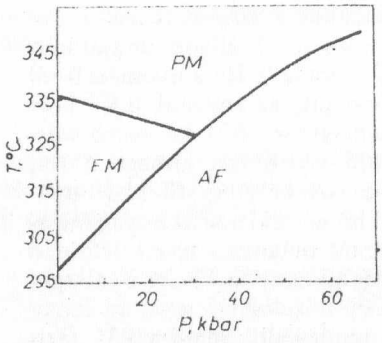
Mágneses rend-rend átalakulások is lehetnek elsőrendűek, ennek szép példáját mutatja a Fe—Rh ötvözet. Atmoszférikus nyomáson a közel ekviatomos összetételű ötvözet mágneses tulajdonságait a 13. ábra szemlélteti. Szobahőmérséklet környékén



14. ábra. A $Fe_{49,5}$ $Rh_{50,5}$ ötvözet mágneses p—T fázisábrája [34]

az eddig antiferromágneses anyag elsőrendű fázisátalakulással ferromágneses szerkezetbe megy át, majd T_c hőmérsékleten paramágneses lesz. Ezeknek az átalakulásoknak a nyomásfüggését többen is megmérték [29—34]. Nyomás hatására a Curie-pont csökken, az antiferromágneses-ferromágneses átalakulás hőmérséklete (T_k) nő. Kis nyomásokon ($p < 25$ kbar)

$$\frac{\partial T_c}{\partial p} = -1{,}0\,\frac{\text{fok}}{\text{kbar}}, \qquad \frac{\partial T_k}{\partial p} = +5{,}34\,\frac{\text{fok}}{\text{kbar}}.$$



15. ábra. A $Fe_{50}Rh_{46}Ir_4$ ötvözet mágneses p—T fázisábrája [32]

Ezekből az eredményekből megbecsülték a p—T állapotábrán jelentkező hármaspontnak megfelelő nyomást, és ez kb. 50 kbar-nak adódott. Nagyobb nyomásokra kiterjesztve a méréseket, azt tapasztalták [32, 34], hogy a görbék lineáritása megszűnik, és a hármaspont 70 kbar felett van. Iridium beötvözésével a kritikus paraméterek csökkennek, a hármaspont a szerzők [32, 33] által elérhető nyomás és hőmérséklettartományba esik és kimutatták a hármaspont létezését. Érdekes, hogy a mérések arra utalnak, hogy a hármaspont felett az antiferromágneses-paramágneses átalakulás elsőrendű.

2. 3. *Magrezonancia kísérletek*

Igen hasznos információkat nyújthatnak a nagy nyomáson végzett magrezonancia kísérletek.

Gyengén paramágneses anyagokban a Knight-eltolódás (K) nyomásfüggése elméleti szempontból igen fontos, mert közvetlen információt ad a fém elektronjainak hullámfüggvényeiről: $K \sim \chi_p P_F$, ahol χ_p a paramágneses szuszceptibilitás, míg $P_F = |\psi_F(0)|^2$ annak a valószínűsége, hogy Fermi-energiával rendelkező elektron található a mag helyén. 1958-ban Benedek és Kushida [35] megmérték a Li, Na, Rb, Cu, Al Knight-eltolódását szobahőmérsékleten, 10 kbar nyomásig. Mivel igen kis frekvenciaváltozásokat nagy pontossággal kellett mérni, a mérési követelmények igen szigorúak voltak. Eredményeiket és Bridgman kompresszibilitási adatait felhasználva kiszámították K térfogatfüggését. Megállapították, hogy K változása nem magyarázható csak a hőtágulás hatásával. Az elmélet szerint P_F változásában a rácsrezgéseknek igen nagy szerepük van. A kísérleti eredmények ezt ragyogóan igazolták.

Ferromágneses anyagokban a rendezett d-elektron spinek a mágnesezettséggel arányos nagy belső teret hoznak létre. Ez a belső tér részt vesz a mag helyén mérhető hiperfinom tér kialakításában, ezért a magrezonancia-frekvencia érzékeny a mágnesezettség változásaira:

$$\nu(T) = AM(T),$$

ahol az A csatolási állandóhoz a legnagyobb járulékot a hiperfinom kölcsönhatás adja.

1960-ban *Robert* és *Winter* [36] vasban mérték a rezonancia-frekvencia nyomásfüggését és az eltért a fenti képletből várható értéktől. Megmérték a rezonancia

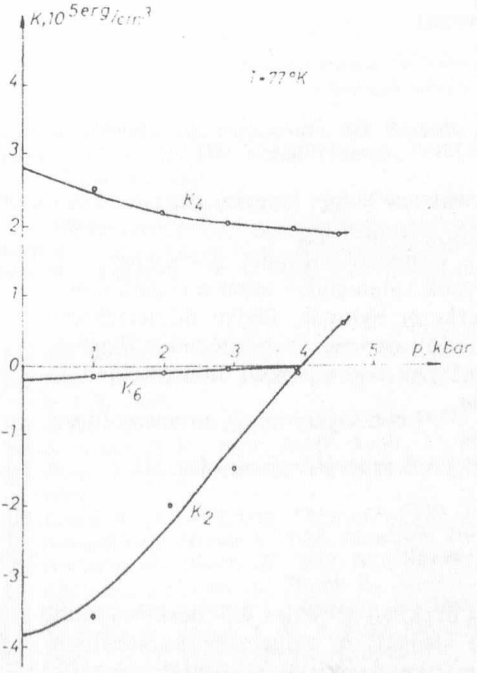
frekvencia hőmérsékletfüggését állandó nyomások mellett. *Fallot* korábban [37] mérte a mágnesezettség hőmérsékletfüggését állandó nyomások mellett, és az összehasonlítás azt mutatta, hogy

$$\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}\bigg|_p < \frac{1}{M}\frac{\partial M}{\partial T}\bigg|_p.$$

Felmerült az a gyanú, hogy a mágneses rezonancia-frekvencia mérése nem ad igaz információt a mágnesezettség hőmérsékletfüggéséről. *Robert* és *Winter* [36] szerint az A együtthatóra hat a hőtágulás. Ha mérik $\nu(p)$-t, $M(p)$-t és a $\partial/nV/\partial p$ kompreszszibilitást, megkapható $A(V)$, a csatolási állandó térfogatfüggése, amiből megismerhető $\partial \ln A/\partial T|_V$. A méréseket elvégezték [38, 11, 10] és azt találták, hogy $\partial \ln A/\partial T|_V \neq 0$, hanem

$$A = A_0[1 - 0{,}77 \cdot 10^{-7} T^2].$$

A kérdés az, hogy miért függ az A a hőmérséklettől? *Benedek* [38] elmélete szerint ilyen függés akkor várható, ha az elektronok a d-sáv magasabb állapotaiba kerülnek. Ekkor a d-sáv felső részében és a sáv alsó részében található elektronok más-más járulékot adnak az A-hoz. A hőmérsékletváltozásával ez az eloszlás változik, a Fermi statisztika alkalmazása adja a T^2 függést. Eszerint a d-elektronokat a ferromágneses anyagban úgy lehetne elképzelni, hogy a sávban meghatározott állapotokat foglalnak el. Később *Kushida* [39] nikkelben is megmérte a rezonancia-frekvencia nyomásösszefüggését, és ezt összevetve a mágnesezettség-mérésekkel, a nikkelben is a vashoz hasonló szituációt talált.



16. ábra. A Gd anizotrópia állandóinak hőmérsékletfüggése [41]

2. 4. *Mágneses anizotrópia*

Ferromágneses kristályokban a kicserélődési kölcsönhatáson kívül hat még a mágneses anizotrópia is, aminek következtében a momentumok egyes kristálytani irányokat előnyben részesítenek. Ez az anizotrópia a spin-pálya-kristálytér közti kölcsönhatás miatt jön létre. A nyomás a kristálytér erősségére hat, de szimmetriájára nem, ezért a kristálytér erősségének nyomásfüggése az anizotrópia mechanizmusáról ad felvilágosítást. Az anizotrópia állandók nyomásfüggésének mérésére csak elszórt kísérletek történtek. Így *Kouvel* [40] szobahőmérsékleten mért mágnesezési görbék nyomásfüggéséből határozta meg a vas és Fe-Si ötvözetek anizotróp állandóinak nyomásfüggését. Azt találta, hogy $K_1^{-1}\partial K_1/\partial p = -5{,}4 \cdot 10^{-6}$/bar vasra, és $-6{,}7 \cdot$

$\cdot 10^{-6}$/bar Fe – 6% Si ötvözetre. Az elmélet szerint a 0 K° hőmérsékletre normált anizotrópia állandó és a redukált mágnesezettség hőmérsékletfüggése közt a következő összefüggés írható fel:

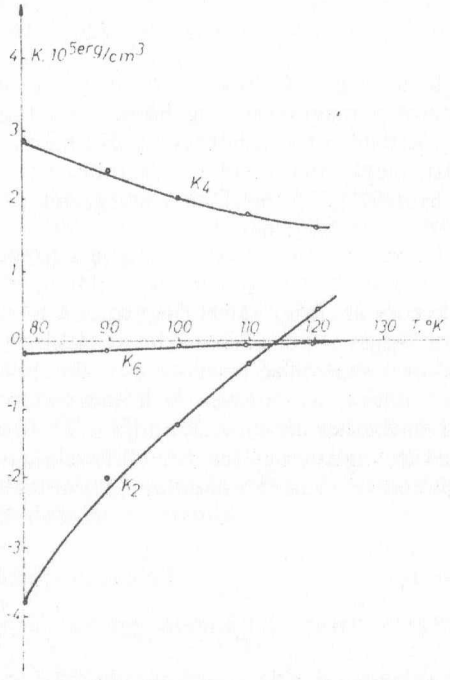
$$\frac{K_1(T)}{K_1(0)} = \left[\frac{\sigma_s(T)}{\sigma_0}\right]^n, \qquad n = 10.$$

A kísérletek $n = 10$ helyett $n \approx 4$—6 értéket adnak. Lehet, hogy az eltérés oka abban rejlik, hogy az elméletet állandó térfogatra dolgozták ki, a mérések pedig állandó nyomáson történtek. Ha K_1 és σ_s a nyomás hatására bekövetkező térfogatváltozás miatt megváltoznak, az maga után vonhatja n változását:

$$n \approx 10 + \frac{V - V_0}{V_0} \frac{\sigma_0 - \sigma_s}{\sigma_0} \frac{1}{\varkappa} \cdot$$

$$\cdot \left[\frac{1}{K_1}\frac{\partial K_1}{\partial p} - 10\,\frac{1}{\sigma_s}\frac{\partial \sigma_s}{\partial p}\right].$$

Ha ezt a változást figyelembe vesszük, vasra $n \cong 8{,}2$, a Fe-Si ötvözetre $n \cong 9{,}8$ értéket kapunk, tehát az elmélet és a kísérlet közti eltérés, bár kisebb mértékben, de megmarad. Okát valószínűleg más folyamatokban kell keresni.



17. ábra. A Gd anizotrópia állandóinak nyomásfüggése [41]

Toyama és munkatársai [41] 77 K° hőmérsékleten, ingás magnetométeren közvetlenül mérték a Gd anizotrópia állandóinak nyomásfüggését. Az anizotrópia állandók nyomásfüggése meglepően hasonló a hőmérsékletfüggés görbéjéhez. Ez arra utal, hogy az anizotrópiát befolyásoló tényezők valamelyike tehát a rácsállandó, a spontán mágnesezettség vagy az elektronszerkezet nyomás, illetve hőmérsékletváltozás hatására egyformán reagál. A rácsállandók nyomás és hőmérsékletfüggése túl kicsi és előjelben sem egyeznek; a mágnesezettség növekvő hőmérséklettel, illetve nyomással egyaránt csökken, de $\frac{\partial \sigma_s}{\partial p} \ll \frac{\partial \sigma_s}{\partial T}$. Lehetséges, hogy az anizotrópia állandók változását az elektronállapotokban bekövetkező változások okozzák.

Befejező megjegyzések

E néhány kiragadott példa csak az utóbbi években erőteljes fejlődésnek indult kutatások illusztrálására és nem áttekintésére szolgál. A mágnesség kutatásában különösen nagy szükség van arra, hogy szisztematikus kísérletek sorozatát végezzük el, lehetőleg olyan egyszerű anyagokon, amelyek tulajdonságait alaposan és rész-

letesen meg lehet állapitani. Ezeknek az egyszerű anyagoknak a következő tulajdonságokkal kell rendelkezniök:

a) nagy kompresszibilitás, hogy az elérhető nyomástartományban a rácsállandóváltozást széles intervallumban lehessen vizsgálni;

b) lehetőleg szigetelők legyenek, hogy a vezetési elektronok hatását ne kelljen figyelembe venni;

c) mágneses fázisátalakulásuk a szobahőmérséklet közelében legyen, hogy kritikus tulajdonságaikat részletesen vizsgálhassuk;

d) a bennük uralkodó kicserélődési mechanizmus egyszerű típusú legyen, lehetőleg csak a legközelebbi szomszédok kölcsönhatását kelljen figyelembe venni;

e) magrezonancia-képesek legyenek, hogy az elektronok lokalizált momentumai által keltett hiperfinom tér vizsgálata lehetséges legyen.

Ilyen anyagot elég nehéz találni. A ritka földfémekben az indirekt kicserélődési kölcsönhatás viszonylag egyszerű formája az uralkodó, viszont ez több szomszédos atomra terjed ki. Néhány egyszerű antiferromágneses anyag, pl. a MnF_2 sokatígérőnek látszik, de a bennük fellépő „szuperkicserélődés" elméletileg még nem egészen tisztázott. Ferromágneses szigetelők, mint pl. a Gd halogenidjei, vagy néhány ritkaföld-oxid figyelmet érdemel, mert ezek valószinűleg klasszikus Heisenberg-típusú ferromágnesek.

Köszönetet szeretnék mondani *Pál Lénárd*nak, az MTA levelező tagjának a kézirat gondos átnézéséért és a végleges szöveg kialakitásához nyújtott értékes tanácsaiért.

IRODALOM

A nagy nyomások technikájával és fizikájával foglalkozó monográfiák és cikkgyüjtemények

Bridgman P. W.: The Physics of High Pressure. G. Bell and Sons Ltd, London, 1952.
Swenson C. A.: Physics at High Pressure. Solid State Physics, vol. 11. Academic Press, New York, London, 1960.
By Bundy F. P., Hibbard W. R. (Ed.: Progress in Very High Pressure Research, Strong H. M. John Wiley and Sons. Inc. New York—London, 1961.
Kennedy G. C., Newton R. C., Solids under Pressure, Mc Graw Hill Book Co. Inc. New York, 1963.
Paul W., Warshauer D. M.: Solids under Pressure, Mc Graw Hill Book Co. Inc. New York, 1963.

*

[1] *Matzkanin G. A., Scott T. A.*, Phys. Rev. *151*, 360, 1966.
[2] *Берсенев Ю. С., Гражданкина Н. П., Олейник М. П.*, Приборы и техника эксперимента, 5, 157, 1969.
[3] *Bridgman P. W.*, Endeavor, *10*, 63, 1951.
[4] *Bridgman P. W.*, Proc. Amer. Acad., *53*, 269, 1918.
[5] *Bundy F. P.*, Progress in Very High Pressure Research, John Wiley Inc. New York—London, 1961.
[6] *Lynch R. W., J.* Chem. Phys., *47*, 5180, 1967.
[7] *Nagaoka H., Honda K.*, Phil. Mag., *46*, 261, 1898.
[8] *Nagaoka H., Honda K.*, Phil. Mag. *4*, 45, 1902.
[9] *Ebert H., Kussman A.*, Physik Z., *38*, 437, 1937.
[10] *Гальперин Ф., Ларин С., Шишков А.*, Докл. А. Н. СССР, *89*, 419, 1953.
[11] *Kouvel J. S., Wilson R. H.*, J. Appl. Phys. *32*, 435, 1961.
[12] *Stacey F. D.*, Can. J. Phys. *34*, 304, 1956.
[13] *Gugan D.*, Proc. Phys. Soc. London, *72*, 1013, 1958.
[14] *Klitzing K. H., Gielessen J.*, Z. Physik, *146*, 59, 1956.
[15] *Patrick L.*, Phys. Rev. *93*, 384, 1954.

[16] *Акемоченко А. В., Сошников В. И., Эстрин Э. И.*, Физика Металлов и Металловедение, *28*, 77, 1969.
[17] *Kaneko T.*, J. Phys. Soc. Japan, *15*, 2247, 1960.
[18] *Kondorskij E. I., Sedov V. L.*, J. Appl. Phys. *31*, 331, 1960.
[19] *McWhan D. B., Stevens A. L.*, Phys. Rev. *139*, A682, 1965.
[20] *Milstein F., Robinson L. B.*, Phys. Rev. *159*, 466. 1967.
[21] *Wazzan A. R., Vih R. S., Robinson L. B.*, Phys. Rev. *159*, 400, 1967.
[22] *Bloch D., Pauthenet R.*, Proc. Int. Conf. on Magn., Nottingham, 1964, p. 255.
[23] *Grazhdankina N. P., Rodionov K. P.*, Soviet Phys. JETP, *16*, 1429, 1963.
[24] *Wayne R. C., Smith F. A.*, J. Phys. Chem. Solids, *30*, 183, 1969.
[25] *Bean C. P., Rodbell D. S.*, Phys. Rev. *126*, 104, 1962.
[26] *Grazhdankina N. P.*, Colloques Interntionaux du Centre National de la Recherche Scientifique, Grenoble, 1969. szeptember.
[27] *Menyuk N., Kafalas J. A., Dwight K., Goodenough J. B.*, Phys. Rev. *177*, 942, 1969.
[28] *Bacon G. E., Street R.*, Nature, *175*, 518, 1955.
[29] *Захаров А. И., Кадомцева А. М., Левитин Р. З., Понятовский Е. Г.*, ЖЭТФ, *46*, 2003, 1964.
[30] *Bloch D.*, Ann. de Phys. *1*, 93, 1966.
[31] *Понятовский Е. Г., Кутсар А. Р., Дубовка Г. Т.*, Кристаллография, *12*, 79, 1967.
[32] *Léger J. M., Susse C., Vodar B.*, Compt. Rend, *265*, 892, 1967.
[33] *Wayne R. C.*, Phys. Rev., *170*, 523, 1968.
[34] *Vinokurova L., Pardavi—Horváth M.*, Phys. Stat. Sol., *41*, K 5, 1970.
[35] *Benedek G., Kushida T.*, J. Chem. Phys. Solids, *5*, 241, 1958.
[36] *Robert C., Winter J. M.*, Compt. Rend. *250*, 3831, 1960.
[37] *Fallot M.*, Ann. Phys. *6*, 1936.
[38] *Benedek G., Armstrong J.*, J. Appl. Phys. *32*, 106S, 1961.
[39] Solids under Pressure, Chapter 9, ed. Paul W., Warschauer D. M., McGraw Hill, New York, 1963.
[40] *Kouvel J. S., Wilson R. H.*, J. Appl. Phys. *32*, 276, 1961.
[41] *Toyama K., Tajima K., Chikazumi S., Sawaoka A.*, J. Phys. Soc. Japan, *27*, 1070, 1969.
[42] *Jennings L. D., Swenson C. A.*, Phys. Rev. *112*, 31, 1958.
[43] *Bridgman P. W.*, Endeavor, *10*, 63, 1951.

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

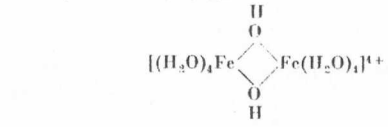
78. évfolyam, 1972. szeptember

A binukleáris $[Fe_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$-ion mágneses tulajdonságairól

LÁZÁR KÁROLY,* PARDAVINÉ HORVÁTH MÁRTA és VÉRTES ATTILA*

A vas(III)sók hidrolízisével foglalkozó nagyszámú publikáció többségében a polinukleáris hidrolízistermékekről, így a binukleáris „dimerről" is szó esik[1–17]. A „dimer" kétféle szerkezettel képzelhető el:

$[(H_2O)_5Fe-O-Fe(H_2O)_5]^{4+}$, illetve



Általában az utóbbit tartják valószínűnek[1–5], *Ropars* és munkatársai szerint mindkét szerkezet előfordul[6].

Számos dolgozat foglalkozik a dimer mágneses tulajdonságaival[1–3, 6–8]. *Mulay* és *Selwood* 1955-ben diamágnesesnek tételezte fel[1], más szerzők már inkább paramágnesesnek tartják[2, 3, 6]. A dimer molekula mágneses momentumát *Máthé* és *Bakk-Máthé* számította *Mulay* és *Selwood* mérései alapján[2]. A számítást bonyolítja, hogy az oldatban, melynek szuszceptibilitását mérjük, többféle hidrolízistermék található[1, 2, 4, 6, 7, 9–13]. *Máthé* és *Bakk-Máthé* a különböző pH-értékeknél mért szuszceptibilitásértékeket használta fel számításában.

Jelen dolgozatban különböző hőmérsékleteken elvégzett mérések alapján számítjuk a dimer ion mágneses momentumát.

Ha feltételezzük, hogy

rendszerünkben a vizsgált hőmérsékleti tartományban érvényes a Curie-törvény (az 1. ábra egyenese keresztül megy az origón, $\Theta = 0°$),

az egyes komponensek szuszceptibilitása összeadható (Wiedemann-szabály),

a mononukleáris hidrolízistermékek szuszceptibilitása az elméleti 5,92 BM-nak megfelelő érték[2, 6, 7],

a fagyasztás nem befolyásolja jelentősen a mágneses momentum értékét,

akkor a dimer szuszceptibilitására összefüggést kaphatunk.

A mért szuszceptibilitásértékek a monomer hidrolízistermékek és a dimer szuszceptibilitásából tevődnek össze:

$$\chi_T = m\frac{C_m}{T} + \frac{c-m}{2}\frac{C_d}{T} \qquad (1)$$

ahol χ_T a c mólnyi vasat és m mólnyi monomert tartalmazó oldat T hőmérsékleten mért szuszceptibilitása, C_m és C_d a monomer, illetve a dimer Curie-állandója. C_m értéke ismert: 4,345. (Az, hogy a dimer mólok mennyiségét a $\frac{c-m}{2}$ értékkel vesszük figyelembe, a kettőnél több vasatomot tartalmazó hidrolízistermékek figyelmen kívül hagyását jelenti.)

A mérési körülmények

0,6 és 0,9 mól/dm³ koncentrációjú vas(III)-perklorát-oldatot készítettünk fémvas perklórsavas oldásával, hidrogén-peroxidos oxidálással, majd a hidrogén-peroxid és a perklórsavfelesleg eltávolításával. A pH értékét 1,4±0,1-re állítottuk be nátrium-hidrogén-karbonát adagolásával. A szuszceptibilitást Foner-típusú vibrációs magnetométerben határoztuk meg $\pm 3 \cdot 10^{-8}$ c. m. u. pontossággal 10 kOe mágneses térben. A mért oldatmennyiségek kb. 0,1 grammosak voltak. A méréseket 80–260 K között végeztük. Az eredményeket az 1. ábra tünteti fel.

Az előbbihez hasonló módon készített 1,0 mólos 1,6 pH-jú oldat és abban különböző idejű állás után keletkezett csapadékok Mössbauer-spektrumát is felvettük a folyékony nitrogén hőmérsékletén (2. ábra).

* Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.

[1] *L. N. Mulay* and *P. W. Selwood:* J. Amer. Chem. Soc., 77. 2693. 1955.

[2] *J. Máthé, E. Bakk-Máthé:* Rev. Roum. Chim., *11.* 225. 1966.

[3] *H. Schugar, C. Walling, R. B. Jones* and *H. B. Gray:* J. Amer. Chem. Soc., *89.* 3712. 1967.

[4] *H. Wendt:* Inorg. Chem., *8.* 1527. 1969.

[5] *H. N. Po* and *N. Sutin:* Inorg. Chem., *10.* 428. 1971.

[6] *C. Ropars, M. Rougée, M. Momenteau* et *D. Lexa:* J. Chim. Phys. Physico-chim. Biol., *65.* 816. 1968.

[7] *S. Broersma:* J. Chem. Phys., *26.* 1405. 1957.

[8] *L. N. Mulay* and *M. C. Naylor:* Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds. Proc. 6th ICCC, New York, 1961. 520. o.

[9] *B. O. A. Hedström:* Arkiv Kemi, *6.* 1. 1954.

[10] *R. M. Milburn* and *W. C. Vosburgh:* J. Amer. Chem. Soc., 77. 1352. 1955.

[11] *W. Stumm* and *J. J. Morgan.* J. Amer. Water Works Assoc., *54.* 971. 1962.

[12] *P. Schindler, W. Michaelis, W. Feitknecht:* Helv. Chim. Acta, *46.* 444. 1963.

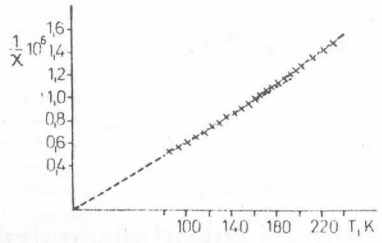
[13] *B. Behar* and *G. Stein:* Isr. J. Chem., *7.* 827. 1969.

[14] *R. M. Milburn:* J. Amer. Chem. Soc., *79.* 537. 1957.

[15] *O. E. Zvjagincev* i *Sz. B. Ljahmanov:* Zs. Nycorg. Him., *13.* 1230. 1968.

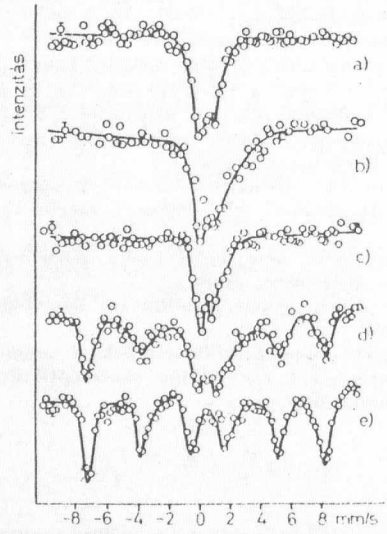
[16] *M. Komor, A. Vértes, I. Dézsi* and *I. Ruff:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *66.* 285. 1970.

[17] *A. Vértes, M. Komor, I. Dézsi, K. Burger, M. Suba* and *P. Gelencsér:* Proc. 3rd Symp. Coord. Chem., Debrecen, 1970. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1970. 477. o.



1. ábra

A 4,765 · 10^{-5} mól vasat tartalmazó minta szuszceptibilitásának reciproka a hőmérséklet függvényében. (Az egyes mérési pontok az oldószer és a többi ion diamágneses járulékával már korrigált értékek.) A 170 K-nél található törés valószínűleg azzal kapcsolatos, hogy a melegítés során eutektikum vagy kristályhidrát szegregátumok keletkeznek



2. ábra

1,0 mólos 1,6 pH-jú vas(III)-perklorát-oldat Mössbauer-spektrumai. a) Tiszta oldat, b) az oldat tisztája csapadékkiváláskor, c) 22 napos oldatban a kivált csapadék, d) 110 napos oldatban a kivált csapadék, e) 380 napos oldatban a kivált csapadék

Az eredmények és értékelésük

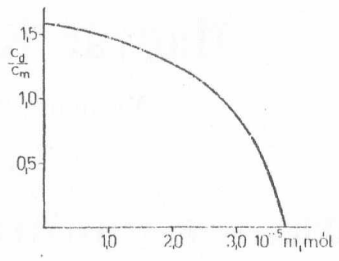
Az (1) egyenlet a mérési eredmények behelyettesítése után a

$$\frac{C_d}{C_m} = 2\,\frac{3{,}772 - m}{4{,}765 - m} \qquad (2)$$

alakban írható. A (2) egyenletnek megfelelő görbét a 3. ábra mutatja be.

A mágneses momentum értékének meghatározásához ismernünk kell az oldatban levő monomer mennyiségét is. Ezt a dimer hidrolízisállandójának

$$K_{22} = \frac{[(Fe_2(OH)_2)^{4+}]\,[H^+]^2}{[Fe^{3+}]^2} \qquad (3)$$



3. ábra

A (2) egyenlet C_d/C_m — m értékpárjai

ismeretében meghatározhatjuk. Különböző szerzők az alábbi értékeket számították K_{22} értékére 25 °C-on:

1. táblázat

Módszer	$K_{22} \cdot 10^3$	Szerző	
Protonmágneses rezonancia	1,00	6	(22 °C-on)
Potenciometria	1,22 ± 0,1	9	
Spektrofotometria	1,9 ± 0,6	14	
Potenciometria	4,4	15	
Mágneses szuszceptibilitás	7,3 ± 0,8	1	
Protonmágneses rezonancia	10	7	(20 °C-on)
Mössbauer-spektroszkópia	13,5 ± 5	16	(20 °C-on)
Mágneses szuszceptibilitás	32	2	
Spektrofotometria	75 ± 10	8	
Mágneses szuszceptibilitás	75 ± 10	8	

A *Komor* és munkatársai dolgozatából számítható $K_{22} = 13{,}5 \pm 5 \cdot 10^{-3}$ értékkel számolva C_d/C_m értéke 1,42-nak adódik. Ez $C_d = 6{,}17$-nek felel meg. A dimer mágneses momentumát a $\mu_{eff} = 2{,}84 \cdot C_d^{1/2}$ összefüggésből meghatározva 7,03 ± 0,1 BM-t kapunk eredményül. Ez egy vasatomra nézve 3,05 páratlan elektronnak felel meg. Meg kell azonban jegyezni, hogy a vasatomok közötti antiferromágneses csatolás ezt az eredményt kissé torzíthatja, és ez a körülmény további, mintegy ± 0,5 páratlan elektronnak megfelelő bizonytalanságot jelenthet.

A táblázat legkisebb és legnagyobb K_{22} értékével ($1{,}00 \cdot 10^{-3}$, illetve $85 \cdot 10^{-3}$) elvégezve a számítást, a mágneses momentum értéke 5,0, illetve 7,3 BM-nak adódik.

Megjegyezzük, hogy a végeredmény kiszámításához használható a 25 °C-on meghatározott K_{22} érték, annak ellenére, hogy a méréseket fagyasztott oldatban, 80 és 260 K között végeztük, mert a dimer molekula igen lassan bomlik[17], tehát a fagyasztás viszonylag rövid ideje alatt az oldat koncentrációviszonyai nem változtak jelentősen.

Eredményünk különbözik *Máthé* és *Bakk-Máthé* $\mu_{eff.} = 6{,}2$ BM értékétől.

A Mössbauer-mérések alapján megállapítható, hogy a hosszú ideig állt oldatban keletkezett csapadékban a belső mágneses tér értéke 480 kOe. A vas(III)ion esetében a mágneses felhasadásért döntően a Fermi-féle kontakt kölcsönhatás felelős:

$$H_c = K \sum_{n\uparrow} [\varrho(0) - \varrho(0)] \qquad (4)$$

azaz a mágneses tér nagysága az ellentétes spinű *s*-elektronok sűrűségének különbségével arányos.

A *d*-elektronok polarizáló hatása az oka annak, hogy az egyes héjak *s*-elektronjainak spinjei nem kompenzálják egymást teljesen. Ha több páratlan *d*-elektron van a rendszerben — a spin értéke nagy — nagy a H_c mágneses tér értéke is, míg kevesebb páratlan *d*-elektron esetén H_c értéke is kisebb. (Ha a mágneses tér nagyságának egy-egy páratlan *d*-elektron által létrehozott növekedését — amely közelítőleg 125 kOe [18] — összehasonlítjuk a mért 480 kOe-del, valamint figyelembe vesszük, hogy ennek kb. 10%-a a pályamomentumtól származik, megállapítható, hogy az egy vasatomra a Mössbauer-mérések alapján számítható páratlan *d* elektronok száma közel esik a szuszceptibilitásból számított értékhez.

Meg kell jegyezni, hogy a hosszabb állás után kiváló csapadék nem dimer, hanem polimer, tehát a fenti kétféle módszerrel kapott közel azonos eredmény arra utal, hogy a dimerben és a polimerben a vasatomok elektronszerkezete közel azonos.

[18] *R. E. Watson* and *A. J. Freeman:* Phys. Rev., *123*. 2027. 1961.

Összefoglalás

Vas(III)-perklorát-oldatok hidrolízise során keletkező polimerizációs termékek mágneses szuszceptibilitását és Mössbauer-effektusát vizsgálva azt találtuk, hogy azokban az egy vasatomra jutó kompenzálatlan spinű *3d*-elektronok száma körülbelül három.

The magnetic properties of the binuclear $[Fe(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ ion. *K. Lázár, M. Pardavi-Horváth* and *A. Vértes*

The polymeric products of the hydrolysis of iron(III) perchlorate have been studied by magnetic susceptibility measurements and Mössbauer spectrometry. It is shown that about three *3d* electrons with uncompensated spin are present per one iron atom.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Fizikai Kutató Intézete.

Érkezett: 1971. XII. 15.

FÉMKOHÁSZAT

Rovatvezető: LOMNICZY DEZSŐ

Timföldhidrátok vizsgálata magmágneses rezonancia módszerrel

SERFŐZŐ GUSZTÁV MTA Központi Fizikai Kutató Intézet — VÁRHEGYI GYŐZŐ Fémipari Kutató Intézet — TOMPA KÁLMÁN MTA Központi Fizikai Kutató Intézet

DK: 669.712 : 548.5 : 621.317.4

Néhány alumíniumhidroxid-polikristály MMR spektrumát vizsgáltuk proton magokon 172...273 °K tartományban. Az abszorpciós jel második momentumának vizsgálata információt ad a hidrogénatomok helyzetére a kristályrácsban. Megállapítottuk, hogy az ajkai alumíniumhidroxidok kristályszerkezetében a protonok elhelyezkedése különbözik a Kroon és Glemser által meghatározott ideális kristályszerkezettől.

Az alumíniumhidroxidok kristályszerkezetének fő jellemzői röntgendiffrakciós elemzések alapján ismertek. A hidrogén-atomok helyzetét azonban infravörös spektroszkópiai, neutrondiffrakciós, mag mágneses rezonancia (továbbiakban MMR) módszerekkel lehet megállapítani. Minthogy a timföldgyártásban az alumíniumhidroxid pontos szerkezetének ismerete alapján a kikeverési folyamatot optimalizálni, az előállított timföld minőségét javítani lehetne, az ilyen irányú vizsgálatok ipari szempontból jelentősek.

Az alumíniumhidroxid, illetve kis hőmérsékleten előállított bomlástermékeinek MMR spektrumát vizsgáltuk meg. A hidrogén-magokon mért spektrumok kiértékelésekor információt nyertünk a H_2O és H—OH szerkezetekre vonatkozóan.

Az MMR mérési módszer

MMR jelalak

Az MMR spektrum a rezonáns mag környezetében elhelyezkedő mágneses momentummal rendelkező szomszédok (jelen esetben ^1H-magok) elhelyezkedésétől függ. A H_2O és H—OH rendszerekre jellemző, hogy az ^1H-magok párokban rendeződnek, a páron belüli H—H távolság jóval kisebb, mint a párok közötti. Az ilyen ún. „kétspinrendszerek" esetén az MMR spektrum alapját főleg a két szomszédos ^1H elhelyezkedése, azok egymástól való távolsága határozza meg, és a távolabbi ^1H-magok járuléka csak kis korrekciót ad. A szomszéd hatására a rezonáns atommag az alkalmazott külső mágneses téren kívül

$$H_{lok} = \pm \frac{3}{2} \mu \cdot r^{-3} \cdot r^{-3} (\cos^2 \Theta - 1)$$

nagyságú teret érez, ahol μ a szomszéd atommag mágneses momentuma, r a szomszédok közötti távolság és Θ két atommagot összekötő vektor és a külső mágneses tér által bezárt szög.

A +, illetve — előjel, amely a spektrum két vonalra való felhasadását okozza, a szomszédos atommag mágneses momentumának a külső mágneses tér irányához viszonyított párhuzamos, illetve antiparallel beállását jelzi. Porminták esetén az összes lehetséges szögre átlagolni kell, és az átlagolás az *1. ábrán* látható jelalakhoz vezet. Mivel a lokális tér kifejezésében r^{-3} faktor szerepel, a párok közötti távolság különböző volta a H_2O és H—OH rendszerre jellemző spektrum lényeges különbségéhez vezet. Az 1. ábrán látható egy — csak kristályvizet tartalmazó — kristályban levő ^1H-magon mért MMR jel alakja, amelyet kis hőmérsékleten vettek fel, hogy a kristályvíz-molekulák termikus mozgásainak zavaró hatását kiküszöböljék. A továbbiakban a ^1H-magok MMR spektrumát PMR spektrumnak nevezzük (proton mágneses rezonancia). Nagyobb hőmérsékleten a vízmolekulák termikusan aktivált mozgást végeznek. Ekkor a rezonáns atommag a fluktuáló lokális tér átlagát érzi, amely kisebb, mint annak pillanatnyi értéke. Így az MMR szélessége és második momentuma a mozgástípusra jellemző mértékben csökken.

Abban az esetben, ha az anyagmintában csak hidroxilcsoportok vannak, a spektrum alakja, szélessége és második momentuma az OH-csoportok elhelyezkedésétől függ.

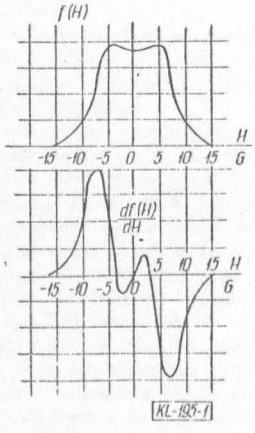
Ha a vizsgált anyagmintákban H_2O- és OH-csoportok is jelen vannak, úgy az MMR spektrum a két komponens spektrumából képezhető.

$$F/H = W_1 f_1(H) + (1 - W_1 f_2(H),$$

ahol a W_1 a H_2O-ban levő magok előfordulása.

A rezonanciajel paraméterei

Az MMR spektrum alakját közvetlenül csak néhány speciális esetben számíthatjuk, azért a spektrumot olyan paraméterekkel jellemezzük, ame-



1. ábra. Termikus mozgást nem végző kristályvíz MMR spektruma

lyek elméletileg is, kísérletileg is meghatározhatók.

a) Az $f(H)$ alakfüggvénnyel leírt rezonanciajel n-edik momentuma

$$M_n = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} f(H)(H - \langle H \rangle)^n \, dH}{\int_{-\infty}^{\infty} f(H)\, dH} \text{ [gauss]}^2,$$

ahol $\langle H \rangle$ a mágneses tér várható értéke.

A páratlan momentumok eltűnnek, mivel fH páros függvény, és a leggyakrabban az $n=2$ értékhez tartozó második momentum használatos.

b) A rezonanciajel könnyebben kiértékelhető, de kevesebb információt tartalmazó paramétere a jelszélesség. Az irodalomban többféle definíciója terjedt el:

H félértékszélesség, a rezonanciajel gauss egységekben mért szélessége az

$$f(H) = \frac{1}{2} f(\langle H \rangle)$$

intenzitásnál.

δH a kísérletileg meghatározott első derivált maximális és minimális értékéhez tartozó térerősség-különbség.

$\overline{\Delta H^2}^{1/2}$ az átlagos vonalszélesség, azaz a második momentum négyzetgyöke.

Az irodalmi adatok áttekintése

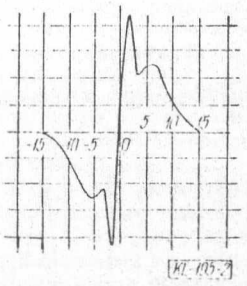
*Gibbsit*ben és *böhmit*ben levő hidrogén-magok helyzetének a meghatározásával *Kroon* és *Clemser* foglalkozott. PMR spektrum jel második momentumának megméréséből, a mért értékek és a feltételezett szerkezetből számított értékek összehasonlítása után, valamint a röntgenvizsgálatok alapján fontos következtetéseket vontak le az alumíniumhidroxid szerkezetére vonatkozóan [3], [4].

A gibbsit-rácsban az alumínium-atomok két oxigén-atomréteg között helyezkednek el úgy, hogy az oxigén-atomok az alumínium-atomokat oktaéderes szimetriában veszik körül. A rétegek AB-BA-AB-BA... sorrendben következnek egymás után. Egy lehetséges modell az *5a ábrán* látható. Azonos rétegben levő oxigén-atomok a síkot egyenlő oldalú háromszögekből álló hálóval fedik le. Két szembenálló réteg között a kapcsolatot a hidrogén-atomok létesítik úgy, hogy egy háromszögoldalnyira felettük levő oxigén-atom felé irányulnak. Az (*5a*) ábrán fent az egy nyíllal jelölt helyen az O—H- kötés felfelé irányul, a két nyílnál pedig lefelé. Az O—H-atomok távolsága 0,96 Å.

Sajnos a cikkből nem derül ki, hogy a mért hidrargillit természetes vagy mesterséges volt-e.

A böhmit rácsszerkezetében *(5b ábra)* az O—H-kötések cikcakkos láncot alkotnak a két oxigénréteg között. PMR mérésekből azonban nem dönthető el, hogy az egymás után következő láncban az O—H-kötések párhuzamosak-e, vagy antiparallel állásúak. *Holm* a PMR mérések kiértékelésénél a rácsrezgések hatását is figyelembe vette, és számításaiból valószínűnek látszik, hogy a böhmitben az O—H-kötések antiparallel állásúak. Az O—H-kötésekben az atomok távolsága 0,98 Å.

Kroon [3] és *Holm* [4] mérési eredményeit az *1. táblázat*ban találhatjuk meg. *Kroon* közölte az általa mért böhmit PMR jelalakját is, ez összehasonlítás céljából a *2. ábrán* látható.



2. ábra. Böhmit MMR spektruma 1H magon [3] Modulációs amplitudó 2 G

Busing és *Levy* neutron diffrakciós módszerrel vizsgálta a diaszpor szerkezetét. Meghatározták az oxigén- és hidrogén-atomok helyzetét és megállapították a hidrogén-kötések létezését. Az O—H-távolságra 0,99 Å értéke kaptak [8].

Mérési eredmények és értékelésük

Mérési eredmények

1. *Mérési módszer*

Az alumíniumhidroxidok PMR méréseit a [9]-ben leírt szélesjelű MMR spektrométeren végeztük el. A spektrumokat 4500 G erősségű mágneses térben vettük fel, a modulációs tér 0,5 G amplitudójú, 280 Hz frekvenciájú volt.

1. táblázat

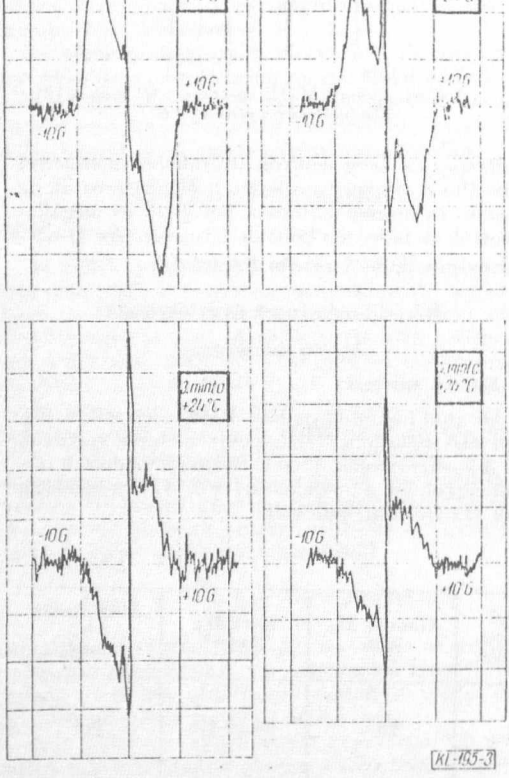
Anyag neve	Képlet	Keskeny jel szélessége δH_1, Gauss	Nagy jel szélessége δH_1, Gauss	Számolt M_2, Gauss^2	Mért M_2, Gauss^2	Abszorbeált víz, mol.%
Gibbsit	$Al_2O_3 \cdot 2{,}01\ H_2O$	2	14,3	26	$26{,}5 \pm 1{,}2$	0,8
Bayerit	$Al_2O_3 \cdot 3{,}18\ H_2O$	2,6	11,7	—	$18{,}8 \pm 1{,}0$	6
Böhmit	$Al_2O_3 \cdot 1{,}06\ H_2O$	2,6	10,5	19,0	$18{,}2 \pm 1{,}0$	6

2. táblázat

Minta sorszáma	Izzítás hőmérséklete, °C	Vízveszteség, %	+24 °C		−30 °C		−50 °C		−80 °C		−100 °C	
			M_2, Gauss	H, Gauss	M_2, Gauss	δH, Gauss	M_2, Gauss	δH, Gauss	M_2, Gauss	δH, Gauss	M_2, Gauss	δH, Gauss
1.	110	—	15,2 ±0,5	11,0 ±0,5	15,1 ±0,6	—	—	—	—	—	17,5 ±0,5	
2.	215	9,7	15,9 ±0,7	11,4 ±0,5	—	—	—	—	15,7 ±0,5	—	15,1 ±0,7	
3.	260	26,5	10,4 ±1,0	7,4 ±0,6	10,9 ±1,0	—	11,7 ±1,0	—	—	—	11,9 ±1,0	
4.	365	28,7	11,6 ±0,4	−7,8 ±0,3	—	—	—	—	—	—	12,8 ±0,6	
5.	520	34,2										
6.	825	35,0										
7.	1000	35,5			5. mintától kezdve nem volt NMR jel a H-magokon							
8.	1200											

2. *Anyagminta*

Az ajkai eredetű alumíniumhidroxid 40—60 μm szemcsefrakcióján 110 °C hőmérsékleten végzett szárítás után, illetve különböző hőmérsékletű izzítással előállított bomlástermékeken végeztük el a PMR méréseket. Az anyagminták jelölése a *2. táblázatban* látható.



3. ábra. Az 1., 2., 3. és 4. jelű anyagminta MMR spektruma ^1H magon, szobahőmérsékleten

3. *Mérések szobahőmérsékleten*

PMR jelet csak az 1—4. anyagmintákon találtunk, az 5—8. jelűeken nem. A jelek a *3. ábrán* láthatók. A jelek egy szélesebb és egy keskeny jelből tevődnek össze. A keskeny jel szélességét a modulációs amplitudó határozza meg.

A csúcstól—csúcsig mért jelszélesség és a második momentum-értékek a 2. táblázatban találhatók meg. A keskeny jelnek a nagysága 1-től 4-ig nő.

4. *Mérések kis hőmérsékleten*

Az 1—4. számú anyagminta PMR jeleit szobahőmérséklet és −100 °C között több hőmérsékleten felvettük. −100 °C-on a keskeny jel eltűnt és −30 °C körül jelent meg újból. A víz túlhűtési jelenségének elkerülése végett a mintákat először −100 °C-ra hűtöttük le, majd a hőmérséklet fokozatos növelése után elért értéknél mértünk. A hőmérséklet csökkenés függvényében a második momentum kisméretékű emelkedése volt tapasztalható. A mérési eredményeket a 2. táblázatban láthatjuk. A jelalakok a *4. ábrán* vannak.

5. *Ellenőrző mérés*

Ellenőrzés céljából megmértük egy szovjet üzemi eredetű böhmit második momentumát, jelszélességét és jelalakját.

A következő adatokat kaptuk:

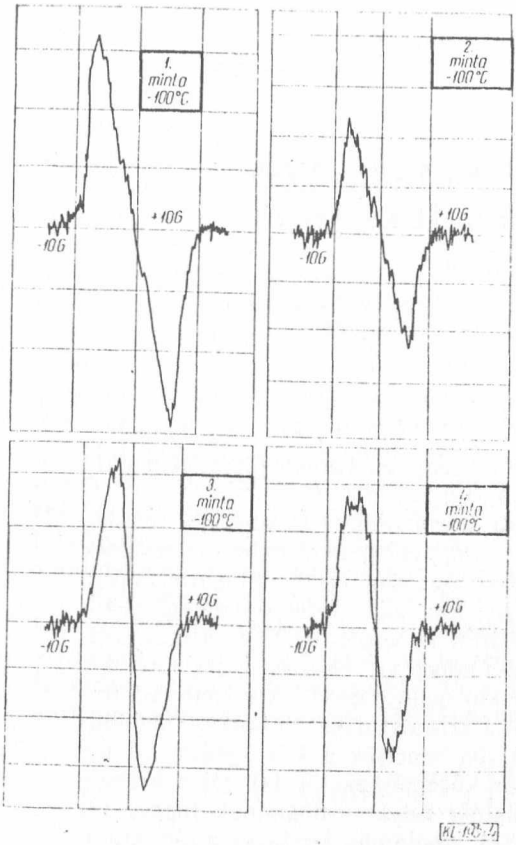
$$M_2 = 16{,}5 \pm 0{,}5\ G^2; \qquad \delta H = 10{,}5\ G$$

Ezen értékek lényegében egyeznek Kroon és Holm eredményeivel.

Mérési eredmények értékelése

A jelen mérési sorozatot az irodalmi adatok figyelembevételével a következőképpen értékelhetjük:

1. Az 1. és 2. táblázat adatainak összevetéséből megállapíthatjuk, hogy a *Kroon* és az általunk



4. ábra. Az 1., 2., 3. és 4. jelű anyagminta MMR jele —100 °C-on ^1H magon

mért második momentumok és jelszélességek nem egyeznek egymással.

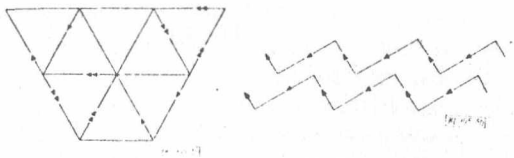
Az eltérést csak *Kroon* és *Holm* által vizsgált anyag eredetének és szerkezetének ismeretében lehetne értékelni. Mindenesetre az eltérés oka a vizsgált anyagok rácsszerkezetének eltérő rendezettségére vezethető vissza. A rácsszerkezet rendezettsége alatt itt elsősorban a H-atomok elhelyezkedése értendő.

2. *Bayer*-eljárással előállított (üzemi) gibbsit második momentuma kisebb az irodalmi értékeknél, ez a körülmény a hidrogén-atomok közötti távolság növekedésével magyarázható (zavartabb rácsszerkezet).

3. A Bayer-gibbsitet, illetve a 200 °C körül izzított terméket —100 °C-ra lehűtve nem észleltünk jelentős momentumváltozást. A mért második momentum nem nagyobb momentumú gibbsit és esetleges kristályvíz keverék momentumainak összegeződéséből származik.

4. A 3-as és 4-es jelű minta második momentuma jelentősen csökken az 1-es és 2-es minta momentumához képest, ami nagy szerkezeti változásra utal.

5. A szovjet üzemi eredetű böhmiten mért és az irodalomban ismertetett második momentum-értékek, valamint a jelszélességek egyezése kielégítő. A 3-as minta kezelési hőmérsékletén az irodalmi adatok szerint intenzív böhmitképződés folyik, az ilyenkor keletkező böhmit azonban a szerkezetében távol áll a tiszta böhmitnek tekinthető termékektől. A termikus dehidratációval keletkező „böhmit" jelentősen kisebb második momentuma miatt (3-as és 4-es minta) legfeljebb erősen zavart rácsszerkezetű böhmitre gondoltunk.



5a ábra. Oxigén-atomok elhelyezkedése és a hidrogénkötések iránya hidrargillitben. Egy nyíl felfelé, két nyíl lefelé irányuló kötést jelent [3]
5b ábra. Oxigén-atomok lánca böhmitben, közöttük párhuzamos állású hidrogén-kötések vannak [3]

Ehhez a *Kroon* által közölt böhmit-szerkezetet figyelembe véve az *5b* ábrán a cikcakkos láncban elhelyezkedő H-atomok távolságának jelentős megnövekedése szükséges.

6. Az 1., 2., 3. és 4. jelű anyagminta PMR jelén a széles jel mellett arra szuperponálódva, egy keskeny jel is látható. *Kroon* is megfigyelte ezt a keskeny jelet, és adszorbeált víz jelének gondolta. A keskeny jel szélessége a modulációs amplitudó függvénye, csökken a modulációs amplitudó csökkentésével. A jel szobahőmérsékleten mozgást végző vízmolekuláktól származhat. Kérdéses ezen vízmolekulák eredete. *Kroon* feltevésével ellentétben nem az adszorbeált víztől származhatnak, mert akkor az 5-ös és a többi anyagmintában is meg kellett volna figyelnünk őket. A jelek —30 °C-on tűnnek el, ez azt jelenti, hogy az adszorbeált víznél erősebb kötésben vannak jelen, nem kizárt, hogy kristályvíz formájában. Megjegyezzük, hogy a 365 °C hőmérsékleten végzett izzítás után is észlelhetők maradtak a jelek a 4-es mintában.

IRODALOM

[1] *Grüner Gy., Tompa K.:* Magyar Kémiai Közl. *30*, 315 (1968).
[2] *Glemser O.:* Nature *183*, 943 (1959).
[3] *Kroon D. J.:* Nature *183*, 944 (1959).
[4] *Holm C. H.:* J. Phys. Chem. *62*, 992 (1958).
[5] *Grüner Gy., Tompa K.:* KFKI Közl. *16*, 105 (1968).
[6] *Laczkó L.:* Bauxitok DTG vizsgálata. Doktori értekezés. Veszprémi Vegyipari Egyetem.
[7] *Glemser O.:* Z. anorg. allg. Chem. *306*, 228 (1960).
[8] *Busing W. R., Levy H. A.:* Acta Cryst *11*, 798 (1958).
[9] *Tompa K., Tóth F.:* Magy. Fiz. Folyóirat *11*, 177 (1963).

MAGYAR FIZIKAI FOLYÓIRAT XX/5. 1972.

AZ ANHARMONIKUS KRISTÁLYOK SELF-CONSISTENS ELMÉLETE I*.

SIKLÓS TIVADAR

Egyesített Atomkutató Intézet, Elméleti Fizikai Laboratórium, Dubna,
MTA Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest

1. Bevezetés

A modern elméleti szilárdtest-fizika *Debye* [1], *Born* és *Kármán* [2] munkái alapján a kristályrács rezgéseinek tanulmányozásából sarjadt ki.

A kristályrács atomjai egyensúlyi helyzetük körül rezgéseket végeznek minden hőmérsékleten: a $T=0\,^{\circ}\mathrm{K}$ hőmérsékleten a kvantummechanikai nullponti rezgések következtében, a $T>0\,^{\circ}\mathrm{K}$ hőmérséklet esetében pedig a hőmozgás eredményeképpen. A kristályrács atomjainak rezgései és a kristály dinamikai, termodinamikai és rugalmas tulajdonságait jellemző mennyiségek között kapcsolat áll fenn, a rácsrezgések tanulmányozásának egyik fontos célkitűzése éppen az, hogy megadja a kristály makroszkopikus tulajdonságainak mikroszkopikus magyarázatát. A kristályrács rezgéseinek spektrumát és annak felhasználásával a kristály makroszkopikus tulajdonságait jellemző mennyiségeket kiszámíthatjuk, ha ismerjük a kristályrács atomjai közötti kölcsönhatás potenciálját. Adiabatikus közelítésben [3], [4], [5] a kristály potenciális energiáját mint az atomok pillanatnyi helykoordinátáinak függvényét írhatjuk fel. Ha feltételezzük, hogy a rácsrezgések amplitúdói kicsinyek a rács atomjainak egyensúlyi távolságához viszonyítva, akkor a kristály potenciális energiáját sorba fejthetjük e kis rezgési amplitúdók hatványai szerint. A legegyszerűbb közelítés a harmonikus közelítés, amikor a sorfejtésben a négyzetes tagnál megállunk és a rezgési amplitúdók magasabb hatványkitevőjű tagjait elhanyagoljuk. A kristályok elmélete harmonikus közelítésben részletesen kidolgozott, kialakult elmélet [5], [6], [7], amely a kölcsönhatás nélküli normálrezgések — a fononok — fogalmának a felhasználásával nagyjából helyesen írja le a kristály tulajdonságait. A kísérleti adatok és a harmonikus közelítésben nyert elméleti eredmények kvalitatíve és a nagyságrendeket illetően általában elég jó egyezést mutatnak, azonban a harmonikus közelítés több vonatkozásban nem bizonyult kielégítőnek a kristály tulajdonságainak a kvantitatív leírására [8].

Az elmélet továbbfejlesztésének kézenfekvő első lépése az, hogy a harmonikus közelítés, mint kiinduló közelítés alapján a perturbációszámítás szokásos módszereivel mint perturbáló tagokat vesszük figyelembe a potenciális energia sorfejtésének harmad- és negyedfokú anharmonikus tagjait. Ez a perturbációs közelítés általában elég jól bevált, és számos, a kristály tulajdonságait elméleti úton tanulmányozó dolgozatban alkalmazták. A kísérleti adatok és az elméleti eredmények összhangja tovább javult, a kristály tulajdonságainak egy jobb, pontosabb leírását szolgáltatta ez a közelítés. Az elért eredményeket több jó összefoglaló munkában [8]—[11] ismertették, ezért itt nem foglalkozunk velük részletesebben. Megjegyezzük, hogy a tapasztalatok szerint a statisztikus mechanika Green-függvényes módszere [12]—[18]

* Doktori értekezés. Érkezett 1972. ápr. 20.
** Az irodalmi hivatkozásokat I. a II. rész végén.

a kristályok egyensúlyi [19]—[33] és transzport [34]—[42] tulajdonságai vizsgálatának egyaránt igen jó és effektív módszere, a perturbációs közelítés kereteiben.

Jóllehet a perturbációs közelítés a kristályok tulajdonságainak meglehetősen jó leírását adja, mégis vannak olyan esetek, amikor ez a közelítés nem alkalmazható. Jó példa erre az utóbbi évek folyamán igen sokoldalúan tanulmányozott [43] He^3 és He^4 kristályok, az úgynevezett kvantumkristályok esete. A gyengén kötött és kis tömegű He-atomokból felépített hélium-kristályban az atomok nullponti rezgéseinek amplitúdója szokatlanul nagy: az atomok közötti egyensúlyi távolság $\sim 30\%$-át is eléri. Már maga ez a tény is kérdésessé teszi a potenciális energia sorfejtésének jogosultságát és a perturbációszámítás alkalmazhatóságát. A kvantumkristályok esetében azonban egy alapvető nehézség is jelentkezik. *De Wette* és *Nijboer* megmutatták [44], hogy héliumkristályok esetében kváziharmonikus közelítésben nem léteznek a normálrezgések, a fononok. Ebben a közelítésben ugyanis a hélium atomok rezgési frekvenciái tisztán képzeteseknek adódnak, ami a kristályállapot instabilitását jelenti [5]. Így a kvantumkristályok esetében a perturbációszámítás eleve nem alkalmazható, hiszen maga a kiindulási közelítés nem létezik.

Egy amerikai-kanadai kutatócsoport részletesen megvizsgálta a perturbációs közelítés alkalmazhatóságát a nemesgáz-kristályok: az argon, a kripton és a xenon kristályok esetében [45], [46]. Az idézett dolgozatokban a potenciális energia sorfejtésének harmad- és negyedfokú anharmonikus tagjait vették figyelembe és a közvetlenül szomszédos atomok kölcsönhatását a Mie—Lennard—Jones potenciál

$$\varphi(R) = \frac{6m\epsilon}{m-6}\left[\frac{1}{m}\left(\frac{\sigma}{R}\right)^m - \frac{1}{6}\left(\frac{\sigma}{R}\right)^6\right] \tag{1.1.1}$$

felhasználásával írták le, ahol ϵ a potenciálgödör mélységét jelöli, és az m paraméter értékét $m=12$ és $m=13$ választották meg. Az idézett dolgozatok szerzői kiszámították az Ar, Kr és Xe kristályok termodinamikai tulajdonságait jellemző mennyiségeket a perturbációszámítás szokásos módszereivel, és a számítások eredményeit összehasonlították a megfelelő kísérleti adatokkal. Az összehasonlítás arra a meglepő eredményre vezetett, hogy az elmélet már akkor az érvényét veszti, amikor az egyensúlyi helyzetből való elmozdulás négyzetes középértékéből vont négyzetgyök nagyobb, mint az atomok egyensúlyi távolságának mintegy 6%-a. Ez az állítás egyenértékű azzal az állítással, hogy a vizsgált elmélet elveszti az érvényességét, ha a hőmérséklet a T_m olvadási hőmérsékletnek körülbelül a harmadrészét eléri. Míg ugyanis a $T \lesssim \frac{1}{3}T_m$ hőmérsékleti tartományban a számított termodinamikai mennyiségek mind nagyságrendjüket, mind hőmérséklet függésüket illetően elég jó megegyezést mutatnak a kísérleti adatokkal, ez az egyezés megszűnik, az elméleti eredmények és a kísérleti adatok között nagy eltérés lép fel, ha $T > \frac{1}{3}T_m$. A [45] és [46] dolgozatoknak a fentebb röviden összefoglalt eredményei megmutatták tehát, hogy magasabb hőmérsékletek esetében, amikor $T > (0{,}3—0{,}5)T_m$, az anharmonicitás immár lényeges szerepet játszik a kristályokban, és a harmonikus normálrezgéseket, a harmonikus fononokat nem tekinthetjük a rendszer jól definiált elemi gerjesztéseinek.

Célszerűnek látszik az angol nyelvű irodalomban már kialakult szokásnak megfelelően bevezetni az „anharmonikus kristály" elnevezést. Az anharmonikus kristály elnevezést fogjuk használni minden olyan esetben, amikor röviden ki akarjuk fejezni, hogy a kristály tulajdonságainak kialakításában az anharmonicitásból eredő effektusok lényeges szerepet játszanak, és a harmonikus közelítés nem tekint-

hető alkalmas kiindulási közelítésnek a kristály tulajdonságainak a leírására. Ebben az értelemben anharmonikus kristályok a kvantumkristályok. A fentieknek megfelelően ugyancsak anharmonikus kristályoknak kell neveznünk a klasszikus kristályokat is, amikor elég magas hőmérsékleten: $T>(0{,}3—0{,}5)T_m$ kívánjuk vizsgálni tulajdonságaikat.

A továbbiakban az anharmonikus kristályok elméletével fogunk foglalkozni.

A kristályok dinamikai és termodinamikai tulajdonságait alapjaiban jól leíró *Born—Kármán* elmélet tehát az anharmonikus kristályok esetében nem kielégítő. Mint láttuk ez az elmélet nyilvánvaló ellentmondásra vezet a kvantumkristályok esetében, a klasszikus kristályok vonatkozásában pedig a $T>(0{,}3—0{,}5)T_m$ hőmérsékleti tartományban nincs meg a szükséges összhang a kísérleti adatok és az elméleti eredmények között. Elemezzük a *Born—Kármán* elméletet szemléletesen és gondoljuk meg, milyen vonatkozásban kell ezt az alapjaiban helyes elméletet módosítani, hogy alkalmas legyen az anharmonikus kristályok tárgyalására. A *Born—Kármán* elmélet abból az alapfeltevésből indul ki, hogy a kristályrács atomjai egyensúlyi helyzetük körül kis amplitúdóval rezgőmozgást végeznek a többi atom által létrehozott potenciáltérben. Tekintettel a rezgések kis amplitúdójára, a potenciálteret egy átlagos potenciállal írhatjuk le, az átlagos potenciál kiszámításánál az atomokat gyakorlatilag nyugalomban levőknek tételezhetjük fel. A potenciált, amelyet egy szomszédos atom alakít ki egy adott atom vonatkozásában, egy rövid hatótávolságú erős taszítópotenciálból és egy hosszú hatótávolságú gyengébb vonzópotenciálból felépítettnek tekinthetjük, és a kristályrács minden egyes atomja az összes többi atom által létrehozott, a fenti típusú potenciálok összességéből kialakult átlagos potenciálteret érzékeli. Amíg a rácsrezgések amplitúdója az atomok közötti egyensúlyi távolsághoz viszonyítva kicsiny, a rács többi atomja által létrehozott potenciált egy jól definiált potenciálgödörnek foghatjuk fel, a rezgő atom egyensúlyi helyzete a potenciális energia minimuma helyének felel meg, és a rezgő atom a potenciálgödörnek gyakorlatilag csak a valóban harmonikus jellegű alját érzékeli. Ebben az esetben valóban be lehet vezetni a rendszer jól definiált elemi gerjesztéseit, a fononokat, amelyek a kristályrács normálrezgései, és amelyeknek az anharmonicitásból eredő kölcsönhatása kicsi. Amikor azonban a kristályrács atomjainak a rezgési amplitúdója növekszik, akkor egyrészt a rezgő atomok a többi atom által létrehozott átlagos potenciálnak már nemcsak azt a közelítőleg valóban harmonikus részét érzékelik, amely az egyensúlyi távolságnak megfelelő hely körül alakul ki, hanem az attól távolabbi, egyre erősebben anharmonikus jellegű részeit is. Másrészt ekkor a potenciál kiszámításánál már nem hanyagolhatjuk el a kristályrács atomjainak a rezgőmozgását, vagyis figyelembe kell vennünk, hogy a kiszemelt atom az egyensúlyi helyzetük körül rezgéseket végző atomok átlagos potenciálterét érzékeli. Ez a szemléletes kép egyértelműen arra figyelmeztet, hogy ekkor a fononokat már nem tekintjük kölcsönhatás nélkülieknek, a normálrezgések kölcsönhatását figyelembe kell venni. Ez a szemléletes kép jól érzékelteti egyben azt is, hogy a feladat self-consistens tárgyalásmódot igényel. A fentiek mellett a magas hőmérsékletek esetében egy másik meggondolás is ugyanerre a következtetésre vezet. Amíg ugyanis a rácsrezgések amplitúdója kicsiny, a fononok száma ugyancsak kicsiny, hiszen mint ismeretes $\overline{u^2} \sim 2n_{kj}+1$, ahol $\overline{u^2}$ az egyensúlyi helyzetből való eltérés négyzetes középértéke és n_{kj} a fononok átlagos száma, és így a fononok kölcsönhatását elhanyagolhatjuk. Amikor azonban a rácsrezgések amplitúdója nagy, a fononok száma is nagy, és ezért a fononok kölcsönhatását figyelembe kell venni. Mint ismeretes [14],

[15], a soktest-probléma elméletében a self-consistens tér közelítés az első lépés a kölcsönhatás figyelembevételére. Vagyis újra arra a következtetésre jutottunk, hogy a rácsrezgéseket self-consistens módon kell tárgyalni az anharmonikus kristályok esetében.

Az anharmonikus kristályok elmélete self-consistens felépítésének gondolata *Born*tól [4] származik, aki a rácsrezgések frekvenciájának és az atomok egyensúlyi helyzetének meghatározására egy self-consistens egyenletrendszert vezetett le az alacsonyabb rendű anharmonikus tagokat figyelembe véve. *Born*nak ez a gondolata az alapja az anharmonikus kristályok ellentmondásmentes, a kvantumkristályok esetében eleve imaginárius frekvenciákra nem vezető self-consistens elméletének. A self-consistens tárgyalásmódot tudomásunk szerint először *Hooton* [47] alkalmazta és fejlesztette ki az anharmonikus kristályok tulajdonságainak a vizsgálatára a $T=0\,°K$ hőmérsékleten.

A kristály self-consistens elméletét két, egymástól különböző tárgyalásmód alapján lehet felépíteni, az egyik az egyrészecske-képből, a másik a kollektív képből indul ki.

Az egyrészecske-képen alapuló tárgyalás keretében a kristályrácsot alkotó atomok individuális mozgását vizsgálják egy potenciáltérben. Az atomok Schrödinger-egyenletének megoldása előállítja az atom energia-sajátértékeit és sajátfüggvényeit. Feltételezik, hogy a kristályt alkotó atomok mindegyikének azonos energiaspektruma van. A kristály létezésének e képben az a feltétele, hogy a legalacsonyabb betöltött sajátállapot kötött állapot legyen. A kristályt alkotó atomok által létrehozott, a kiválasztott atomra ható potenciált egy átlagos potenciállal írják le. Ezt az átlagos potenciált úgy számítják ki, hogy a különböző sajátállapotok eloszlási valószínűsége szerint egy Boltzmann-féle hőmérsékleti súlyfaktorral átlagolják az atomok közötti kölcsönhatás potenciálját. Ez a közelítés ugyanaz, mint a többtest-probléma tárgyalásánál gyakran használt időtől függő Hartree-féle self-consistens tér közelítés. Ebben a képben a fononok mint a kristály külső hatásra való reakciójának normálrezgései jelennek meg. Más szóval, ennek a képnek a keretében a kollektív gerjesztéseket, a fononokat, a Hartree-féle self-consistens tér közelítésben meghatározott egyrészecske-gerjesztésekből építik fel. Az egyrészecske-képet többen is alkalmazták a kristály tulajdonságainak vizsgálatára [48]—[55].

A kollektív képen alapuló tárgyalás keretében eleve feltételezzük, hogy a kristály elemi gerjesztései a kollektív rezgéshullámok, a fononok. Ezt a feltételezést a kísérlet alátámasztja a kvantumkristályok esetében is: a hanghullámok a He kristályokban is jól terjednek, tehát a kristály jól definiált normálrezgéseinek tekinthetők. A kollektív képen alapuló tárgyalás esetében tehát a fononokat eleve bevezetjük, a feladat a fononok frekvenciájának, csillapodásának meghatározása és ezeknek a mennyiségeknek a segítségével a kristály tulajdonságainak leírása. E kép keretében az egyes atomok mozgását a fononállapotok betöltésével jellemezzük.

Az egyrészecske-képen alapuló és a kollektív képen alapuló tárgyalásmód összehasonlítását és rövid áttekintését az [56] összefoglaló dolgozatban találhatjuk meg. Megjegyezzük, hogy mind a két tárgyalásmód részben tükrözi a reális fizikai képet, a valóság valahol e két, bizonyos értelemben szélsőségesen megfogalmazott kép között van. Mindkét tárgyalásmódnak egyaránt vannak előnyei és hátrányai. A kollektív kép keretében egyszerűbben tárgyalhatók a rácsrezgések korrelációi. Az egyrészecske-kép keretében könnyebben vizsgálhatók a szilárd testek egyrészecske-effektusai, mint például a vakanciák keletkezése, a szennyező atomok hatása, a rács-

pontok közötti kicserélődési folyamatok stb., azonban az elmélet felépítése véleményünk szerint e kép alapján bonyolultabb, mint a kollektív kép alkalmazása esetén. Dolgozatunkban a kollektív kép alapján fogjuk tárgyalni a kristályok self-consistens elméletét, ezért az egyrészecske-kép részletesebb tárgyalásával nem foglalkozunk.

A self-consistens fononok bevezetésén alapuló tárgyalásmódot a legutóbbi évek során gyakorlatilag egyidejűleg és egymástól függetlenül többen is újra felfedezték, és különböző számítási technikát használva az anharmonikus kristályoknak a kollektív képen alapuló self-consistens elméletét több ekvivalens változatban is kidolgozták [56]—[91]. Napjainkban az anharmonikus kristályok self-consistens elmélete három ekvivalens megfogalmazásban ismeretes. Az elmélet mindhárom változata a kollektív képből indul ki, vagyis feltételezi, hogy a kristály alacsonyan fekvő gerjesztett állapotainak spektrumát jól közelíti a self-consistens fononok spektruma. Ezt más szavakkal úgy is megfogalmazhatjuk, hogy a self-consistens fononokat a kristály jól definiált elemi gerjesztéseinek tekintjük.

Tekintsük át a self-consistens elmélet e három változatát.

A dolgozatok egyik csoportjában [56]—[65] a variációs elvet használják fel az anharmonikus kristály self-consistens elméletének felépítésére. Az elmélet e változatát legelegánsabban *Werthamer* [56], [65] fogalmazta meg. A self-consistens elméletnek a variációs elv felhasználásán alapuló változatát [56] és [64] alapján foglaljuk össze.

Minthogy a kollektív kép alapfeltevése szerint a fononok spektruma a kristály alacsonyan fekvő gerjesztett állapotainak a spektrumát jól közelíti, *Werthamer* egy olyan próbarendszerből indul ki, amelynek alacsonyan fekvő gerjesztett állapotai jól definiált próbafononok. A próbarendszer variációs paramétereket tartalmaz, amelyeket a továbbiakban úgy határoz meg, hogy a próbarendszer alacsonyan fekvő gerjesztéseinek spektruma a lehető legjobban közelítse a kristály megfelelő gerjesztési spektrumát. E célból a rendszer szabadenergiáját minimalizálja a variációs paraméterek szerint, és a minimum feltételéből határozza meg a variációs paraméterek értékét.

Ha feltételezzük, hogy a próbafononok élettartama végtelen, vagyis ha a fononok csillapodását elhanyagolhatónak tekintjük, akkor a feladat egy harmonikus próba Hamilton-operátor bevezetésével tárgyalható [64]. Írjuk fel a kristály Hamilton-operátorát

$$H = \sum_l \frac{\vec{P}_l^2}{2M} + U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N) =$$

$$= \sum_l \frac{\vec{P}_l^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,m \\ \alpha,\beta}} \mathring{\Phi}_{lm}^{\alpha\beta} u_l^\alpha u_m^\beta + \{U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N) - \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,m \\ \alpha,\beta}} \mathring{\Phi}_{lm}^{\alpha\beta} u_l^\alpha u_m^\beta\} = H_0 + \{H - H_0\} \tag{1.1.2}$$

alakban, ahol $\vec{P}_l$ és $\vec{R}_l$ az l-edik rácsponthoz tartozó M tömegű atom pillanatnyi impulzus-, illetve helyzetvektor-operátora, $U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N)$ a kristály potenciális energiája adiabatikus közelítésben. Bevezettük továbbá az l egyensúlyi helyzetből való elmozdulás $\vec{u}_l$ operátorait az

$$R_l^\alpha = \langle R_l^\alpha \rangle + u_l^\alpha \equiv l_\alpha + u_l^\alpha \tag{1.1.3}$$

definícióval, ahol a $\langle \ldots \rangle$ szimbólum a statisztikai középértékképzést jelöli. Valamilyen

A mennyiségnek a $\mathscr{H}$ Hamilton-operátorral leírt rendszer egyensúlyi állapotaira vett statisztikai középértékén az

$$\langle A\rangle = Sp(\varrho A) = Sp\left(e^{-\frac{\mathscr{H}}{\theta}} A\right)/Sp\left(e^{-\frac{\mathscr{H}}{\theta}}\right) \qquad (\theta = k_B T) \tag{1.1.4}$$

képlet felhasználásával számított mennyiséget értjük, ahol ϱ az egyensúlyi sűrűség-operátor. A H_0 harmonikus próba Hamilton-operátor kifejezésében szereplő $\mathring{\Phi}_{lm}^{\alpha\beta}$ mennyiségek variációs paraméterek, amelyeket a továbbiakban a Bogoljubov-féle variációs elv felhasználásával fogunk meghatározni.

A szabadenergia próba-kifejezését ekkor

$$F_{\text{próba}} = F_0 + \langle H - H_0\rangle_0 =$$

$$= F_0 + \langle U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N)\rangle_0 - \tfrac{1}{2} \sum_{\substack{l,m \\ \alpha\beta}}{}' \mathring{\Phi}_{lm}^{\alpha\beta} \langle u_l^\alpha u_m^\beta\rangle_0 \tag{1.1.5}$$

alakban írhatjuk fel, ahol F_0 a H_0 harmonikus Hamilton-operátornak megfelelő harmonikus szabadenergia:

$$F_0 = -\theta \ln Sp\, e^{-\frac{H_0}{\theta}} \tag{1.1.6}$$

és $\langle u_l^\alpha u_m^\beta\rangle_0$ az elmozdulás-operátoroknak a H_0 Hamilton-operátorral kiszámított korrelációs függvénye.

Fejtsük sorba a kristály potenciális energiáját az egyensúlyi helyzetből való elmozdulás hatványai szerint és képezzük a H_0 Hamilton-operátorral számított középértékét:

$$\tilde{U} = \langle U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N)\rangle_0 =$$

$$= \langle \exp \sum_{l,\alpha}{}' u_l^\alpha \nabla_l^\alpha \rangle_0 U_0(\vec{l}_1, \ldots, \vec{l}_N) =$$

$$= \exp\left\{\tfrac{1}{2} \sum_{\substack{l,m \\ \alpha\beta}}{}' \langle u_l^\alpha u_m^\beta\rangle_0 \nabla_l^\alpha \nabla_m^\beta\right\} U_0(\vec{l}_1, \ldots, \vec{l}_N). \tag{1.1.7}$$

Az (1.1.5) és (1.1.7) kifejezések alapján láthatjuk, hogy a szabadenergia próbakifejezése a $\mathring{\Phi}_{lm}^{\alpha\beta}$ és $\langle u_l^\alpha u_m^\beta\rangle_0$ mennyiségeknek a funkcionálja, amelyek szerint külön-külön variálhatjuk a szabadenergia kifejezését és ekkor a

$$0 = \frac{\delta F_{\text{próba}}}{\delta \mathring{\Phi}_{lm}^{\alpha\beta}} = \frac{\delta F_0}{\delta \mathring{\Phi}_{lm}^{\alpha\beta}} - \frac{1}{2} \langle u_l^\alpha u_m^\beta\rangle_0. \tag{1.1.8}$$

$$0 = \frac{\delta F_{\text{próba}}}{\delta \langle u_l^\alpha u_m^\beta\rangle_0} = \frac{1}{2} \nabla_l^\alpha \nabla_m^\beta \langle U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N)\rangle_0 - \frac{1}{2} \mathring{\Phi}_{lm}^{\alpha\beta} \tag{1.1.9}$$

variációs egyenletrendszert nyerjük. Az (1.1.8) egyenlet összefüggést állapít meg a két variációs változó között, az (1.1.9) egyenlet pedig megmutatja, hogy a $\mathring{\Phi}_{lm}^{\alpha\beta}$ variációs paraméter optimális értékét a potenciális energia második deriváltjának statisztikus középértéke adja meg.

Ekkor a próbafononok $\omega_{\vec{k}j}$ frekvenciáját és $\hat{e}_{\vec{k}j}$ polarizációs vektorait az

$$e^{\alpha}_{\vec{k}j}\omega^2_{\vec{k}j} = \frac{1}{MN}\sum_{l,m,\beta} e^{-i\vec{k}(l-\vec{m})}\nabla^{\alpha}_{l}\nabla^{\beta}_{m}\tilde{U}e^{\beta}_{\vec{k}j} \tag{1.1.10}$$

sajátértékegyenlet határozza meg, ahol a $\vec{k}$ vektor jelöli a fonon kváziimpulzusát, a j egész számú index pedig megadja, hogy a szóban forgó fonon az energiaspektrum melyik ágához tartozik. A (1.1.10) sajátértékegyenletből láthatjuk, hogy a fononok spektrumát a kristály potenciális energiájának statisztikus középértéke segítségével írhatjuk fel, amely viszont az elmozdulás-operátorok korrelációs függvényeivel fejezhető ki (1.1.7) szerint. A bevezetett próbafononokat tehát a fentiek alapján self-consistens fononoknak nevezhetjük.

A harmonikus szabadenergia (1.1.6) kifejezését ekkor felírhatjuk

$$F_0 = \theta \sum_{\vec{k},j} \ln 2\sinh(\omega_{\vec{k}j}/2\theta) \tag{1.1.11}$$

alakban és az egyensúlyi helyzetből való elmozdulás-operátorok korrelációs függvényeire pedig (1.1.8) felhasználásával az

$$\langle u^{\alpha}_{l} u^{\beta}_{m}\rangle_0 = \frac{1}{MN}\sum_{\vec{k}j}{}' \frac{e^{\alpha}_{\vec{k}j}e^{\beta}_{\vec{k}j}}{2\omega_{\vec{k}j}} e^{-i\vec{k}(l-\vec{m})}\coth\left(\frac{\omega_{\vec{k}j}}{2\theta}\right) \tag{1.1.12}$$

kifejezést nyerjük. Végeredményben tehát a self-consistens fononok $\omega_{\vec{k}j}$ frekvenciáját és $\hat{e}_{\vec{k}j}$ polarizációs vektorait a (1.1.7), (1.1.10) és (1.1.12) egyenletekből álló self-consistens egyenletrendszer határozza meg. A fenti egyenletrendszert ki kell még egészíteni a kristály állapotegyenletével, amely összefüggést állapít meg a kristályrács atomjainak egyensúlyi helyzetvektorai és a kristályra ható külső erők között. Az állapotegyenletet az egyensúlyi állapot feltételéből vezethetjük le, és P izotróp külső nyomás hatása esetében

$$PV = -\frac{1}{3}\sum_{l,\alpha} l_{\alpha}\nabla^{\alpha}_{l}\tilde{U} \tag{1.1.13}$$

alakban írhatjuk fel, ahol V a kristály térfogata. A fentiek alapján kiszámíthatjuk továbbá a rendszer $F_{\min}$ minimális szabadenergiáját és E belső energiáját, amely mennyiségekre az

$$F_{\min} = F_0 - \frac{1}{4}\sum_{\vec{k}j}\omega_{\vec{k}j}\coth\left(\frac{\omega_{\vec{k}j}}{2\theta}\right) + \tilde{U} \tag{1.1.14}$$

és

$$E = \langle H\rangle_0 = \frac{1}{4}\sum_{\vec{k}j}\omega_{\vec{k}j}\coth\left(\frac{\omega_{\vec{k}j}}{2\theta}\right) + \tilde{U} \tag{1.1.15}$$

kifejezéseket nyerjük. A (1.1.7), (1.1.10)—(1.1.15) képletek és a jól ismert termodinamikai összefüggések felhasználásával ki lehet számítani a kristály dinamikai, termodinamikai és rugalmas tulajdonságait jellemző mennyiségeket a vizsgált közelítésben, ha adott a kristályrács atomjai közötti kölcsönhatás $U_0(\vec{l}_1, \ldots, \vec{l}_N)$ potenciálja. A fent tárgyalt közelítést „self-consistens fonon" közelítésnek nevezték el.

Bonyolultabb eljárást kell alkalmazni, ha a próbafononokat véges élettartamúaknak tekintjük. *Werthamer* [56], [65] ennek az esetnek a vizsgálatára a szokásos módon [15], [16] egy próba-hatásoperátort vezet be

$$S = \sum_l \int_0^{-i/\theta} dt \left[\frac{\vec{P}_l^2(t)}{2M} - \vec{F}_l(t)\vec{u}_l(t) \right] +$$

$$+ \tfrac{1}{2} \sum_{l,m}{}' \int_0^{-i/\theta} dt_1 \int_0^{-i/\theta} dt_2 \tfrac{1}{2} T_D\{[\vec{u}_l(t_1) - \vec{u}_m(t_1)]\Phi_{lm}(t_1 - t_2)[\vec{u}_l(t_2) - \vec{u}_m(t_2)] \qquad (1.1.16)$$

alakban, ahol T_D a Dyson-féle kronologikus rendezés operátora, $\vec{F}_l$ a kristályra ható külső deformáló erő, a $\Phi_{lm}(t_1 - t_2)$ mennyiség variációs paraméter. A t időváltozó szerint integrálást az imaginárius idő-hőmérséklet tengely mentén kell elvégezni.

A kristály szabadenergiáját ekkor

$$F = -\theta \ln Sp\, e^{-\frac{H}{\theta}} = -\theta \ln Sp\, e^{-iS-\left(\frac{H}{\theta}-iS\right)} =$$

$$= -\theta \ln Sp\, e^{-iS} - \theta \ln \left\langle T_D\left\{\exp\left[-i\int_0^{-i/\theta} dt \tilde{V}(t)\right]\right\}\right\rangle_S \qquad (1.1.17)$$

alakban írhatjuk fel, ahol

$$\tilde{V}(t) \equiv e^{St\theta}\{H - i\theta S\}e^{-St\theta}. \qquad (1.1.18)$$

és a $\langle \ldots \rangle_S$ jelölés az S hatásoperátorral képezett statisztikus középértékét jelöli.

Mivel a kollektív képnek megfelelően feltételezzük, hogy a próbarendszer spektruma jól közelíti a valódi alacsonyan fekvő gerjesztési spektrumot, ezért a $(H - i\theta S)$ mennyiségnek bizonyos átlagos értelemben kicsinek kell lennie. Ennek megfelelően jó közelítésnek foghatjuk fel, ha a szabadenergia (1.1.17) kifejezését a $\tilde{V}(t)$ mennyiség kumulánsai szerint sorba fejtjük és számításainkban a sorfejtés néhány első tagjára szorítkozunk. Megjegyezzük, hogy valamilyen x operátor kumulánsai (semiinvariánsai) szerinti sorfejtést az α paraméter felhasználásával az alábbiakban szokásos definiálni:

$$\ln\langle \exp \alpha x \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \alpha^n M_n(x) \qquad (1.1.19)$$

ahol

$$M_1(x) = \langle x \rangle$$

$$M_2(x) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

$$\ldots$$

$$M_n(x) = \lim_{\alpha \to 0} \frac{d^n}{d\alpha^n} \ln \langle e^{\alpha x} \rangle$$

Az adott definíciónak megfelelően a szabadenergia (1.1.17) kifejezésének kumulánsok

szerinti sorfejtését

$$F = -\theta \ln Sp\, e^{-iS} - \theta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} M_n \left[-i \int_0^{-i/\theta} dt \tilde{V}(t) \right] \tag{1.1.20}$$

alakban írhatjuk fel. Nem kívánjuk itt most részletesen ismertetni a számítások technikáját, csupán a végeredmények rövid összefoglalására szorítkozunk. Ha a szabadenergia (1.1.20) kifejezésében a kumulánsok szerinti sorfejtés első tagjánál megállunk, a variációs elvet alkalmazva arra az eredményre jutunk, hogy a $\Phi_{lm}(t_1 - t_2)$ variációs paraméter az időtől független, vagyis az első közelítésben a self-consistens fononok élettartama végtelennek adódik és a kristály potenciális energiájának csak a páros rendű deriváltjai jelennek meg a $\langle U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N) \rangle$ kifejezésében (Vö. (1.1.7) formula). Tehát ebben az esetben visszajutottunk a korábban már tárgyalt self-consistens fonon közelítésre.

A kumuláns sorfejtés második tagjának a figyelembevétele a szabadenergia (1.1.20) kifejezésében a fononfrekvenciák eltolódására és a fononok véges élettartamára vezet [56], [65]. Megjegyezzük, hogy ezek az eredmények összhangban vannak a perturbációszámítás szokásos módszereivel nyert eredményekkel: a fononok csillapodása és a potenciális energia elmozdulás-operátorok szerinti sorfejtése páratlan rendű (H_3) tagjainak járulékai csak másodrendben jelennek meg.

A dolgozatok második csoportjában [66]—[69] a diagramtechnikát használják fel az anharmonikus kristály self-consistens elméletének a felépítésére. Az elmélet e variánsát a legrészletesebben *Choquard* fejti ki a könyvében [69], míg egy ügyes rövid összefoglalását a [70] dolgozatban találhatjuk. A kiindulási pont itt is a szabadenergia kumulánsok segítségével előállított kifejezése. A kumulánsokat diagramok felhasználásával ábrázolják, és minden egyes kumulánsban felösszegezik a hozzá tartozó szelektált diagramok végtelen sorozatát. Megjegyezzük, hogy a diagramtechnika alkalmazása esetében is biztosítani lehet a self-consistens tárgyalásmódot. *Werthamer* megmutatta, hogy a self-consistens elméletnek a variációs elven, illetve a diagramtechnikán alapuló változatai ekvivalensek egymással [56], [65].

Az anharmonikus kristályok self-consistens elméletének általunk kidolgozott változatában [71]—[73] a két időargumentumos termodinamikai Green-függvényeket használjuk fel az elmélet felépítésére. Megjegyezzük, hogy dolgozataink alapján ezt az eljárást alkalmazta *Takeno* [74] is. Az elméletnek ebben a megfogalmazásában a fonon-operátorok mozgásegyenleteinek felhasználásával egyenletet vezetünk le a megfelelően megválasztott Green-függvényekre, és az egyenletben fellépő magasabb rendű — több fonon kölcsönhatását leíró — Green-függvények vonatkozásában megfelelő szétkapcsolási processzust alkalmazva egy self-consistens egyenletrendszert nyerünk, amely a kristály állapotegyenletével együtt egyértelműen meghatározza a kristály dinamikai, termodinamikai és rugalmas tulajdonságait. A self-consistens elméletnek ez a véleményünk szerint legegyszerűbb megfogalmazása lehetővé tette a közvetlenül szomszédos atomok párkölcsönhatását feltételezve a kristály tulajdonságainak a részletes elméleti vizsgálatát [75]—[84], bizonyos esetekben analitikus módszerekkel is. Az elméletet egy modellfeladat, az anharmonikus lineáris lánc tulajdonságainak a vizsgálatára is alkalmaztuk [85]—[89], [79]. E modellfeladat tanulmányozásakor találkoztunk elméletünk keretében először az instabilitás jelenségével [85].

Bevezetve az irreducibilis Green-függvényeket, lehetőség nyílt az alkalmazott szétkapcsolási eljárás pontosságának a diagramtechnika felhasználásával történő ellenőrzésére [90] és a szabadenergia kifejezésének az analíziséből ki lehetett mutatni, hogy a két időargumentumos termodinamikai Green-függvények, illetve a diagramtechnika felhasználásán alapuló módszer ekvivalens [91]. Figyelembe véve a korábban mondottakat, evvel egyben bizonyítást nyert, hogy az anharmonikus kristályok self-consistens elméletének a fentiekben tárgyalt három, különböző technika felhasználásán alapuló változata ekvivalens egymással. Megjegyezzük, hogy a Green-függvényes technika alkalmazása esetén kiindulási közelítésnek a pszeudoharmonikus közelítést használjuk, amelynek keretében nem vesszük figyelembe a self-consistens fononok csillapodására vezető többfononos rugalmatlan szórási folyamatokat. A pszeudoharmonikus közelítés ekvivalens a korábban már említett self-consistens fonon közelítéssel.

A kvantumkristályok esetében az atomok nagy rezgési amplitúdói következtében a hard core korrelációknak lényeges szerepük van. Az anharmonikus kristályok elméletét ebben a vonatkozásban a [92]—[95] dolgozatokban fejlesztették tovább. A kvantumkristályok transzport-tulajdonságait a [96]—[98] dolgozatokban tárgyalták. Miután a kvantumkristályok tulajdonságainak a részletes tárgyalásával dolgozatunkban nem fogunk foglalkozni, ezért ezt a problémakört itt sem tárgyaljuk részletesebben.

Az utóbbi évek folyamán számos dolgozat jelent meg, amelyekben az anharmonikus kristályok self-consistens elmélete alapján elvégzett számítások eredményeit közlik egyrészt a Ne, Ar, Kr és Xe nemesgáz kristályokra [60], [64], [70], [99]—[108], másrészt a He^3 és He^4 kristályokra [58], [59], [61], [109]—[118] vonatkozóan. A kísérleti adatok és az elméleti eredmények összehasonlítása alapján megállapíthatjuk, hogy a fononok véges élettartamát alacsony rendben figyelembe véve az anharmonikus kristályok self-consistens elmélete meglehetősen jó leírását adja a kristályok dinamikai (fonon frekvenciák és vonalszélességek) [101]—[104], [110]—[112], [115], [117] és termodinamikai (hőkapacitás, kompresszibilitás stb.) [70], [105]—[108], [112] jellemzőinek a kristályok létezésének gyakorlatilag teljes hőmérsékleti tartományában.

Az anharmonikus kristályok self-consistens elméletének a Green-függvényes technikán alapuló változata kidolgozásával együtt bontakozott ki a ferromágneses kristályoknak a rácsrezgéseket figyelembe vevő elmélete [119]—[124].

A [71]—[73] dolgozatokban kifejtett elmélet alkalmazást talált a fémek elméletében [125], a folyadékok elméletében [126]—[129], valamint annak a hatásnak az elméleti vizsgálatánál [74], [130] is, amelyet a könnyű szennyező atomok a kristály tulajdonságaira gyakorolnak.

Miután dolgozatunkban a kristály instabilitásának a jelenségével is foglalkozunk, szükségesnek látszik néhány megjegyzést tenni e problémakörrel kapcsolatban is. A kristályrács dinamikai instabilitásával foglalkozó dolgozatok sorában az elsők egyike volt *Born* tanulmánya [131], amelyben egy tércentrált köbös kristályrács stabilitásának feltételeit vizsgálta, rövid hatótávolságú kölcsönhatást tételezve fel a kristályrács atomjai között. A kristályrács szabadenergiáját *Born* kváziharmonikus közelítésben írta fel. Kváziharmonikus közelítésnek szokásos nevezni azt a közelítést, amelynek a keretében a harmonikus közelítésből indulnak ki, de valamilyen empirikus törvény alapján a kristály hőtágulását figyelembe veszik. A hőtágulás számításba vétele következtében a rácsrezgések frekvenciái — ellentétben a har-

monikus közelítéssel — a rácsállandótól függővé válnak. Így a kváziharmonikus közelítésben empirikus alapon közvetve figyelembe veszik a kristályrács hőtágulására vezető anharmonikus kölcsönhatást, azonban számításon kívül hagyják a szabadenergia kifejezésében az anharmonikus kölcsönhatásból közvetlenül eredő tagokat (F_3 és F_4 tipusú tagok, lásd pl. [8]). A szabadenergia ismeretében ki lehet számítani a kristály rugalmassági együtthatóit. Így a kristály állapotegyenletének és egy vagy több rugalmassági együttható zérussá válását leíró egyenletnek a szimultán megoldása a kristály stabilis állapotának a határfeltételét adja meg. *Born* feltételezte, hogy a kristály ily módon nyert instabilitási görbéje a kristály olvadási görbéjének felel meg. Jóllehet ebben a közelítésben számított olvadási hőmérsékletek (lásd pl. [132]) a kísérleti olvadási hőmérsékletekkel jó megegyezést mutatnak, azonban a kváziharmonikus közelítés nem tekinthető alkalmas közelítésnek a kristály olvadáspontja közelében, mert mint fentebb láttuk, az anharmonicitás már a $T>(0{,}3—0{,}5)T_m$ hőmérsékletnél lényeges és el nem hanyagolható szerepet játszik. Itt is utalunk arra a korábbi megállapításunkra, hogy a kvantumkristályok a kváziharmonikus közelítésben eleve instabiliseknek adódnak.

Az anharmonikus kristályoknak az általunk kidolgozott és az anharmonikus kölcsönhatást minden rendben figyelembe vevő self-consistens elmélete, mint azt a továbbiakban látni fogjuk, a kristály instabilitása jelenségének a felléptéhez vezet. Egy meghatározott hőmérséklet, a $T_s(P)$ instabilitási hőmérséklet elérésekor ugyanis a fononok frekvenciája komplex mennyiséggé válik, ami az adott kristályállapot instabilitását jelenti [5]. Megjegyezzük, hogy kis tömegű és gyengén kötött atomokból felépített kristály esetében, mint amilyen a hélium kristály, már a kvantummechanikai nullponti rezgések is elegendők lehetnek a kristálynak, mint az atomok kötött állapotának a lerombolására. Mint a továbbiakban látni fogjuk, a $T_s(P)$ instabilitási görbe mentén elsőrendű fázisátalakulás zajlik le. A kristály instabilitását illetően velünk megegyező eredményre jutott módszerünket alkalmazva *Heimendahl* [83] is. A [133] dolgozatban felhívták a figyelmet arra, hogy ha a fononoknak csak a bomlásukból (a Hamilton-operátor H_3 tagjából) eredő renormálását vesszük self-consistens módon figyelembe, a kristály instabilitása jelenségének a megjelenésére jutunk.

Megemlítjük továbbá, hogy a [134] dolgozatokban fél-fenomenologikus elmélet alapján tárgyalják az anharmonikus kristályok instabilitásának a jelenségét.

Az utóbbi években többen is foglalkoztak a *Bogoljubov*-féle $1/q^2$ elméletnek (q — a sűrűség-sűrűség korrelációs függvény hullámszáma) [135] az egy- és kétdimenziós kristálystruktúrák stabilitásának a vizsgálatára való alkalmazásával [136], [137]. Ezekben a dolgozatokban az instabilitás az atomok egyensúlyi helyzetének nagy fluktuációjával kapcsolatos, mint azt például a [136] dolgozatban is láthatjuk:

$$\langle u_n^2\rangle \sim \begin{cases} T\cdot N & \text{egydimenziós esetben} \\ T\cdot \ln N & \text{kétdimenziós esetben} \end{cases} \quad \text{ha } T\neq 0\,^\circ\text{K}\,,$$

és $\langle u_n^2\rangle \sim \ln N$ egydimenziós esetben, ha $T=0\,^\circ$K. (N a rendszert alkotó atomok száma.) Ezek a fluktuációk az egy- és kétdimenziós rendszerekben teljes egészükben a dimenziók alacsony számával kapcsolatosak és harmonikus közelítésben éppenolyan nagyok, mint az anharmonikus kölcsönhatás figyelembevétele esetén.

Dolgozatunk 3. fejezetében a lineáris láncnak — az egydimenziós kristálynak — az anharmonikus kölcsönhatásból eredő instabilitásával fogunk foglalkozni. Vizs-

gálatainkban mint független változókat az atomok relatív elmozdulását vezetjük be, amely egydimenziós esetben is kicsi: $\lim_{N\to\infty} \langle (u_n - u_{n+1})^2 \rangle^{1/2} = \text{const} \ll l$ (ahol l az atomok egyensúlyi távolsága), ami azt jelenti, hogy a lineáris rácsban létezik a közeli rend, és ebben az értelemben a lineáris láncot úgy tekinthetjük, mint az atomok kötött rendszerét, amelyben a kollektív gerjesztések, a fononok terjedhetnek [7]. A lineáris láncnak dolgozatunk 3. fejezetében tárgyalt, a kollektív gerjesztések terjedésével kapcsolatos instabilitása teljes egészében az anharmonikus effektusok által létrehozott instabilitás, és nincs kapcsolatban az atomok egyensúlyi helyzetének fluktuációjával.

Összefoglalóan megállapíthatjuk tehát, hogy az anharmonikus kristályok self-consistens elméletét ma már egy jól kialakult, kísérleti adatokkal megfelelően alátámasztott elméletnek tekinthetjük, amelynek a megfelelően általános, de amellett lehetőleg egyszerű megfogalmazása indokolt és hasznos.

Dolgozatunk célkitűzése: az anharmonikus kristályoknak a termodinamikai Green-függvények módszere felhasználásán alapuló self-consistens elmélete rendszeres kifejtése, az elmélet alkalmazása a kristályok tulajdonságait jellemző mennyiségeknek a meghatározására, és annak a bemutatása, hogy elméletünk milyen új fizikai eredményekre vezet.

A 2. fejezetben a kollektív kép keretében megalkotjuk a kristály Hamilton-operátorát. Megmutatjuk, hogy megfelelően megválasztott termodinamikai Green-függvények segítségével ki tudjuk fejezni a kristály fizikai tulajdonságait jellemző legfontosabb mennyiségeket. Ezután az anharmonikus kristályok self-consistens elméletét a pszeudoharmonikus közelítésben tárgyaljuk, majd részletesen kifejtjük az elméletet a fononok csillapodására vezető három-fononos rugalmatlan szórási folyamatok figyelembevételével.

A 3. fejezetben bemutatjuk az elmélet alkalmazását az anharmonikus lineáris lánc tulajdonságainak a vizsgálatára. E modell-feladat tárgyalását dolgozatunkban célszerűnek tartjuk, mivel ebben az esetben a számítások lényegesen egyszerűbbek és jobban áttekinthetők mint egy reális háromdimenziós kristály esetében.

A 4. fejezetben az anharmonikus kristályok self-consistens elmélete alapján széles hőmérsékleti és nyomáshatárok között vizsgáljuk a lapcentrált köbös Bravais-ráccsal rendelkező kristály tulajdonságait a közvetlenül szomszédos atomok centrális párkölcsönhatásának a figyelembevételével.

Az 5. fejezetben röviden összefoglaljuk az eredményeket.

2. A termodinamikai Green-függvények alkalmazása az anharmonikus kristályok self-consistens elméletében

Ebben a fejezetben az anharmonikus kristályoknak egy olyan self-consistens elméletét fejtjük ki, amelyik nem épül a harmonikus közelítésre, mint kiindulási közelítésre. Feladatunk megoldásához a statisztikus mechanika Green-függvényes módszerét fogjuk felhasználni.

Először is felírjuk a kristály Hamilton-operátorát. Majd bevezetjük a megfelelően megválasztott két időargumentumos termodinamikai Green-függvényeket és megmutatjuk, hogy segítségükkel megfelelő közelítésben ki tudjuk fejezni a kristály fizikai tulajdonságait jellemző legfontosabb mennyiségeket.

Ezután megfogalmazzuk az anharmonikus kristály self-consistens elméletének a legegyszerűbb közelítését, a pszeudoharmonikus közelítést, amelynek keretében nem vesszük figyelembe a kristályrács rezgéseinek a csillapodását, az elemi gerjesztések — a self-consistens fononok — véges élettartamát.

A kristály self-consistens elméletében figyelembe vehetők a fononok véges élettartamára vezető rugalmatlan szórási folyamatok is. A fononok csillapodására legalacsonyabb rendben a három-fononos rugalmatlan szórási folyamatok vezetnek. A self-consistens elméletnek a három-fononos rugalmatlan szórási folyamatokat figyelembe vevő megfogalmazásával zárjuk le a 2. fejezetet.

2.1. *A kristály Hamilton-operátora*

Tekintsünk egy V térfogatú, N számú azonos atomból felépített Bravais-rácsot. Feltételezzük, hogy a kristályt adiabatikus közelítésben [3]—[5] vizsgálhatjuk. Ebben az esetben a kristály U potenciális energiáját mint az atomok pillanatnyi helykoordinátáinak az $U=U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N)$ függvényét írhatjuk fel. A rendszer teljes Hamilton-operátora ekkor

$$\mathscr{H} = H + H_1 = \sum_l \frac{\vec{P}_l^2}{2M} + U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N) + H_1 \tag{2.1.1}$$

alakban írható, ahol $\vec{P}_l$ és $\vec{R}_l$ az l rácsponthoz tartozó M tömegű atom impulzus-, illetve helyzetvektor-operátora. Dolgozatunkban mindenütt olyan egységrendszert használunk, amelyben $\hbar = 1$. A kristályt deformáló $\vec{F}_l$ külső erők hatását a H_1 Hamilton-operátor írja le, amelyet egyszerű esetben

$$H_1 = -\sum_{l,\alpha} F_l^\alpha R_l^\alpha \tag{2.1.2}$$

alakban írhatunk fel ($\alpha = x, y, z$).

Bevezetjük az l_α egyensúlyi helyzetből való elmozdulás u_l^α operátorait az

$$R_l^\alpha = \langle R_l^\alpha \rangle + u_l^\alpha \equiv l_\alpha + u_l^\alpha \tag{2.1.3}$$

definícióval, ahol a $\langle \ldots \rangle$ szimbólum az 1. fejezetben már bevezetett statisztikai átlagérték-képzést jelöli (lásd az (1.1.4) formulát).

A $\vec{P}_l$ impulzus-operátorok és az egyensúlyi helyzetből való elmozdulás $\vec{u}_l$ operátorai az

$$\begin{aligned} [u_l^\alpha; P_{l'}^\beta] &= i\delta_{\alpha\beta}\delta_{ll'} \\ [u_l^\alpha; u_{l'}^\beta] &= [P_l^\alpha; P_{l'}^\beta] = 0 \end{aligned} \tag{2.1.4}$$

felcserélési relációkat elégítik ki.

Fejtsük sorba a kristály potenciális energiáját az egyensúlyi helyzetből való elmozdulás operátorai szerint:

$$U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N) = U_0(\vec{l}_1, \ldots, \vec{l}_N) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1 \ldots n} \Phi(1, \ldots, n) u_1 \ldots u_n \tag{2.1.5}$$

ahol az $u_1 = u_{l_1}^{\alpha_1}, \ldots,$ valamint a

$$\Phi(1, \ldots, n) = \Phi_{l_1 \ldots l_n}^{\alpha_1 \ldots \alpha_n} = \nabla_{l_1}^{\alpha_1} \ldots \nabla_{l_n}^{\alpha_n} U_0(\vec{l}_1, \ldots, \vec{l}_N) \tag{2.1.6}$$

jelöléseket alkalmaztuk. $U_0(\vec{l}_1, \ldots, \vec{l}_N)$ a kristályrács egyensúlyi helyzeti energiája, a kristály statikus energiája. A (2.1.5) sorfejtés felírásakor természetesen feltételeztük, hogy a potenciális energia összes deriváltja létezik.

A sorfejtés $\Phi(1, \ldots, n)$ együtthatóit atomi erőállandóknak nevezzük. A $\Phi(1, \ldots, n)$ n-ed rendű erőállandó mátrixok az $1, \ldots, n$ indexeket illetően szimmetrikusak és több más feltételt is kielégítenek, amelyek a kristály potenciális energiája és annak deriváltjainak a szimmetria-transzformációkkal szembeni invarianciájából következnek [8]. Ezek figyelembevételével a kristály Hamilton-operátorát

$$H = \sum_l \frac{\vec{P}_l^2}{2M} + U_0(\vec{l}_1, \ldots, \vec{l}_N) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1 \ldots n}' \Phi(1, \ldots, n) u_1 \ldots u_n \tag{2.1.7}$$

alakban írhatjuk fel.

Célszerűnek bizonyul bevezetni az impulzus-operátor és az egyensúlyi helyzetből való elmozdulás operátorának a Fourier-transzformáltjait

$$\begin{aligned} u_l^\alpha &= \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{kj}' e_{kj}^\alpha e^{ikl} Q_{kj} \\ P_l^\alpha &= \sqrt{\frac{M}{N}} \sum_{kj}' e_{kj}^\alpha e^{ikl} P_{kj} \end{aligned} \tag{2.1.8}$$

ahol az $\vec{e}_{kj} = \vec{e}_{-kj}$ polarizációs vektorok Bravais-rács esetében valósak, teljes és ortonormált rendszert alkotnak:

$$\sum_j' e_{kj}^\alpha e_{kj}^\beta = \delta_{\alpha\beta}; \quad \sum_\alpha' e_{kj}^\alpha e_{kj'}^\alpha = \delta_{jj'} \tag{2.1.9}$$

A $\vec{k}$ értékek az első Brillouin-zónában fekszenek.

Az egyensúlyi helyzetből való elmozdulás operátorának a Fourier-komponense Q_{kj} és az impulzus-operátor Fourier-komponense P_{kj}, amelyek a harmonikus rács normálkoordinátáinak a szerepét játsszák, a

$$\begin{aligned} [Q_{kj}; P_{k'j'}] &= i\Delta(\vec{k} + \vec{k}')\delta_{jj'} \\ [Q_{kj}; Q_{k'j'}] &= [P_{kj}; P_{k'j'}] = 0 \end{aligned} \tag{2.1.10}$$

felcserélési relációknak tesznek eleget. Itt a $\Delta(\vec{k})$ Kronnecker-függvény eggyel egyenlő mindazon esetekben, amikor a $\vec{k}$ vektor az inverz rács vektorával egyenlő — beleértve a nulla-vektor esetét is —, és minden egyéb esetben zérussal egyenlő.

A Q_{kj} és P_{kj} operátorokat kifejezhetjük mint a b_{kj}^+ fonon keltő és a b_{kj} fonon eltüntető operátorok lineáris kombinációját

$$\begin{aligned} Q_{kj} &= \frac{1}{(2\omega_{kj})^{1/2}} (b_{kj} + b_{-kj}^+) \equiv \frac{1}{(2\omega_{kj})^{1/2}} A_{kj} \\ P_{kj} &= \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\omega_{kj}}{2}} (b_{kj} - b_{-kj}^+) \equiv \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\omega_{kj}}{2}} B_{kj} \end{aligned} \tag{2.1.11}$$

ahol bevezettük a további számítások során előnyösnek bizonyult $A_{\vec{k}j}=A^{+}_{-\vec{k}j}$ és $B_{\vec{k}j}=-B^{+}_{-\vec{k}j}$ operátorokat, amelyek a

$$[B_{\vec{k}j};\, A_{\vec{k}'j'}] = 2\Delta(\vec{k}+\vec{k}')\delta_{jj'}$$
$$[A_{\vec{k}j};\, A_{\vec{k}'j'}] = [B_{\vec{k}j};\, B_{\vec{k}'j'}] = 0 \qquad (2.1.12)$$

felcserélési relációknak tesznek eleget.

Az $\omega_{\vec{k}j}$ frekvenciákat és az $\vec{e}_{\vec{k}j}$ polarizációs vektorokat később self-consistens módon fogjuk meghatározni. A $\vec{k}$ vektor a fonon kváziimpulzusát jelöli, a j egész számú index pedig megadja, hogy a szóban forgó fonon az energiaspektrum melyik ágához tartozik. Megjegyezzük, hogy az ágak száma Bravais-rács esetében három, mert a longitudinális rezgési ág mindig két transzverzális ággal párosul.

Ebben a reprezentációban a kristályrács (2.1.7) Hamilton-operátorát

$$H = \sum_{k} \frac{\omega_k}{4} B_k^{+} B_k + U_0 + \sum_{n=1} \frac{1}{n!} \sum_{k_1 \ldots k_n} V_n(k_1 \ldots k_n) A_{k_1} \ldots A_{k_n} \qquad (2.1.13)$$

alakban írhatjuk fel, ahol $k=\{\vec{k}, j\}$ és

$$V_n(k_1, \ldots, k_n) =$$
$$= \sum_{l_1 \ldots l_n} e^{i\vec{k}_1\vec{l}_1 + \ldots + i\vec{k}_n\vec{l}_n} \frac{(\vec{e}_{k_1}\vec{\nabla}_{l_1})}{(2MN\omega_{k_1})^{1/2}} \ldots \frac{(\vec{e}_{k_n}\vec{\nabla}_{l_n})}{(2MN\omega_{k_n})^{1/2}} U_0(\vec{l}_1, \ldots, \vec{l}_N) \qquad (2.1.14)$$

A $V_n(k_1, \ldots, k_n)$ függvények szimmetrikusak a $(k_1, \ldots, k_n)$ változók felcserélését illetően és $\Delta(\vec{k}_1+\ldots+\vec{k}_n)$-nel arányosak.

További vizsgálataink szempontjából a kristály Hamilton-operátorának (2.1.13) alakja bizonyult előnyösnek, és ezért általában ezt az alakot fogjuk számításainkban felhasználni. Láthatjuk, hogy a Hamilton-operátor (2.1.13) alakja nem kevésbé általános, mint a kiindulási (2.1.1) alak.

2.2. *A kristály dinamikai jellemzői és a termodinamikai Green-függvények*

A statisztikus mechanika Green-függvényes módszere a kondenzált rendszerek fizikájában igen hatásos módszernek bizonyult, és ott számos alkalmazást nyert. Ezt a módszert alkalmazzuk dolgozatunkban is: az anharmonikus kristályok self-consistens elméletét a két időargumentumos termodinamikai Green-függvények felhasználásával építjük fel. Ezek a függvények és a velük kapcsolatos matematikai módszerek ma már közismerteknek tekinthetők. Ezért nem érezzük szükségét annak, hogy a statisztikus mechanika Green-függvényes módszerét rendszeresen ismertessük, a termodinamikai Green-függvények tulajdonságait általánosan vizsgáljuk. Az idevágó bőséges irodalomból is csak szemelvényként hivatkozunk néhány alapvető munkára [12]—[18]. Dolgozatunkban a [18]-ban alkalmazott meghatározásokat és jelöléseket követjük.

Megmutatjuk, hogy megfelelően megválasztott két időargumentumos termodinamikai Green-függvények segítségével ki tudjuk fejezni a kristály dinamikai tulajdonságait jellemző legfontosabb mennyiségeket, és levezetünk a továbbiak szempontjából fontos néhány összefüggést.

Vezessük be a

$$G_{ll'}^{\alpha\beta}(t-t') = \langle\langle u_l^\alpha(t); u_{l'}^\beta(t')\rangle\rangle = -i\theta(t-t')\langle[u_l^\alpha(t), u_{l'}^\beta(t')]\rangle \tag{2.2.1}$$

két időpontos retardált termodinamikai Green-függvényt, ahol $\theta(t-t')$ a Heaviside-féle lépcsőfüggvényt jelenti, [..., ...] a zárójelben levő operátorok kommutátorát jelöli.

A (2.2.1) Green-függvény idő szerinti Fourier-transzformáltját

$$\begin{aligned} G_{ll'}^{\alpha\beta}(t-t') &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega)e^{-i\omega(t-t')}d\omega \\ G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} G_{ll'}^{\alpha\beta}(t)e^{i\omega t}dt \end{aligned} \tag{2.2.2}$$

alakban írhatjuk fel.

Transzlációs szimmetriával rendelkező rendszer esetében célszerű bevezetni a (2.2.2) Green-függvény helykoordináták szerinti $\langle\langle Q_{kj}; Q_{kj}\rangle\rangle_\omega$ Fourier-transzformáltját is:

$$G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{MN}\sum_{k,j,j'} e_{kj}^\alpha e_{kj'}^\beta e^{ik(l-l')}\langle\langle Q_{kj}; Q_{kj'}^+\rangle\rangle_\omega \tag{2.2.3}$$

Bevezetjük végül a további számításainkban általában felhasznált

$$G_{kk'}(t-t') = \langle\langle A_{kj}(t); A_{kj'}^+(t')\rangle\rangle = (2\omega_k\omega_{k'})^{1/2}\langle\langle Q_k(t); Q_{k'}(t')\rangle\rangle \tag{2.2.4}$$

Green-függvényt. Mivel az A_k operátorok a fonon keltő és eltüntető operátorok lineáris kombinációjaként fejezhetők ki, ezért a (2.2.1), illetve (2.2.4) egyrészecske Green-függvényeket egy-fonon Green-függvényeknek nevezzük.

Megmutatjuk, hogy a (2.2.1) Green-függvénynek konkrét fizikai jelentése, értelme van.

Tekintsünk egy egyensúlyi állapotban levő rendszert, amelyre egy külső perturbáló tér hat. A külső tér hatását a H_1' időtől függő Hamilton-operátorral írjuk le. Vizsgáljuk meg, hogyan változik valamilyen A fizikai mennyiség $\langle A\rangle_0$ egyensúlyi átlagértéke a külső perturbáló tér hatására. *Zubarev* [13], [18] megmutatta, hogy H_1'-ben lineáris közelítésben fennáll az

$$\langle A\rangle = \langle A\rangle_0 + \delta\langle A\rangle = \langle A\rangle_0 + \int_{-\infty}^{\infty}\langle\langle A(t); H_1'(t')\rangle\rangle^{\mathrm{ret}}dt' \tag{2.2.5}$$

összefüggés, mely szerint az A fizikai mennyiség átlagértékének a perturbáció hatására bekövetkező $\delta\langle A\rangle$ megváltozását lineáris közelítésben a $\langle\langle A(t); H_1'(t')\rangle\rangle^{\mathrm{ret}}$ retardált termodinamikai Green-függvény segítségével írhatjuk le. Alkalmazzuk ezt az általános elméletet az általunk vizsgált esetre.

Hasson a kristályrácsra egy $f_l(t)$ külső perturbáló tér, amelynek a hatását a

$$H_1' = \sum_{l,\alpha} f_l^\alpha(t)R_l^\alpha = \frac{e^{\varepsilon t}}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, e^{-i\omega t}\sum_{l,\alpha} f_l^\alpha(\omega)R_l^\alpha \tag{2.2.6}$$

időtől függő Hamilton-operátorral írjuk le. Az atomoknak a külső tér hatására bekövetkező $\delta\langle u_l^\alpha(t)\rangle$ átlagos elmozdulását (2.2.5), (2.2.6) és (2.1.3) figyelembevételével

$$\delta\langle u_l^\alpha(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \sum_{l'\beta} \langle\langle u_l^\alpha(t); u_{l'}^\beta(t')\rangle\rangle^{\mathrm{ret}} f_{l'}^\beta(t') \tag{2.2.7}$$

alakban írhatjuk fel, tehát az atomoknak a külső perturbáló tér hatására fellépő $\delta\langle u_l^\alpha(t)\rangle$ átlagos elmozdulását éppen a (2.2.1) retardált termodinamikai Green-függvény segítségével fejezhetjük ki.

A (2.2.7) kifejezés Fourier-komponensekre felírva a

$$\delta\langle u_l^\alpha(\omega)\rangle = \sum_{l'\beta} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega + i\varepsilon) f_{l'}^\beta(\omega) \tag{2.2.8}$$

alakot ölti. Transzlációs szimmetriával rendelkező rendszer esetében a külső perturbációt célszerű síkhullámok alakjában felírni:

$$f_l^\beta(\omega) = \sum_k e^{i\vec{k}\vec{l}} f^\beta(\vec{k}, \omega) \tag{2.2.9}$$

Ekkor az átlagos elmozdulás Fourier-komponenseit a

$$\delta\langle u^\alpha(\vec{k}, \omega)\rangle = \frac{1}{M} \sum_{j,j'} e_{kj}^\alpha \langle\langle Q_{kj}; Q_{kj'}^+\rangle\rangle_\omega \hat{e}_{kj'} \hat{f}(\vec{k}, \omega) \tag{2.2.10}$$

kifejezés állítja elő. Megmutatjuk, hogy a kristály sűrűségének kis megváltozását a $\delta\langle\vec{u}(\vec{k}, \omega)\rangle$ elmozdulásoknak a $\vec{k}$ vektor irányába eső összetevői írják le. E célból fejtsük sorba a ϱ sűrűségoperátor ϱ_k Fourier-komponensét az elmozdulások szerint:

$$\varrho_k = \sum_l' e^{i\vec{k}\vec{R}_l} \approx \sum_l e^{i\vec{k}\vec{l}}(1 + i\vec{k}\vec{u}_l) = \varrho_k^0 + \delta\varrho_k \tag{2.2.11}$$

vagyis a rendszer sűrűségének a kis $\delta\varrho_k$ megváltozását a

$$\delta\varrho_k(\vec{k}, \omega) = i\{\vec{k}\delta\langle\vec{u}(\vec{k}, \omega)\rangle\} = \frac{i}{M} \sum_{j,j'} (\vec{k}\hat{e}_{kj}) \langle\langle Q_{kj}; Q_{kj'}^+\rangle\rangle_\omega \{\hat{e}_{kj'} \hat{f}(\vec{k}, \omega)\} \tag{2.2.12}$$

összefüggés írja le a fenti megállapításunknak megfelelően.

Infinitézimálisan kis $f_l^\alpha(\omega)$ perturbáció esetén az atomok $\delta\langle u_l^\alpha(\omega)\rangle$ átlagos elmozdulásai ugyancsak kis mennyiségek minden ω frekvencián, kivéve a rezonanciafrekvenciákat, amelyeket a $G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega)$ Green-függvény pólusai határoznak meg. Következésképpen a kristályrács rezgési frekvencia-spektrumának — a fononok diszperziós görbéjének — a meghatározását visszavezettük a (2.2.1) Green-függvény pólushelyei, illetve a csillapodás figyelembevétele esetén a Green-függvény maximumai helyének a meghatározására.

Többen is megmutatták (lásd, például [20]), hogy a lassú neutronok egy-fononos koherens rugalmatlan differenciális szórási hatáskeresztmetszete kifejezhető a (2.2.1) retardált Green-függvény segítségével:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\varepsilon} = a^2 \frac{q_1}{q_0} S_1(q, \omega) \tag{2.2.13}$$

ahol a a szórási hossz, q_0 és q_1 a neutron hullámvektora a kezdeti, illetve a végállapotban, $q = q_1 - q_0$ és

$$S_1(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{l,l' \\ \alpha\beta}} \frac{e^{-2W_l(q)}}{e^{\omega/\theta} - 1} e^{iq(l-l')} q^\alpha q^\beta [-2 \operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega + i\delta)] \tag{2.2.14}$$

Itt $W_l(q)$ jelöli a Debye—Waller függvényt

$$W_l(q) = \tfrac{1}{2} \langle (\vec{q}\vec{u}_l)^2 \rangle = \tfrac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} q^\alpha q^\beta \langle u_l^\alpha u_l^\beta \rangle \tag{2.2.15}$$

A lassú neutronok egy-fononos koherens rugalmatlan differenciális szórási hatáskeresztmetszetét mérve tehát kísérletileg meg lehet határozni a (2.2.1) retardált termodinamikai Green-függvényt és így a kristályrács rezgéseinek a spektrumát.

Láthatjuk tehát, hogy a (2.2.1) retardált termodinamikai Green-függvény fizikai tartalommal rendelkezik, és kísérletileg mérhető mennyiségekkel áll közvetlen kapcsolatban.

A Green-függvényes technika alkalmazása esetén a statisztikai átlagértékek kiszámításához ismernünk kell a megfelelő spektrálfüggvényt. Megmutatható, hogy az $I_{l'l}^{\beta\alpha}(\omega)$ spektrálfüggvény előállítható a $G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega)$ Green-függvény segítségével

$$G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega + i\delta) - G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega - i\delta) = -i(e^{\omega/\theta} - 1) I_{l'l}^{\beta\alpha}(\omega) \tag{2.2.16}$$

ahol ω valós és $\delta \to 0$. Ha a spektrálfüggvény valós, akkor egyszerű kapcsolat áll fenn a spektrálfüggvény és a Green-függvény képzetes része között:

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega)^{\mathrm{ret}} &= -\tfrac{1}{2}(e^{\omega/\theta} - 1) I_{l'l}^{\beta\alpha}(\omega) \\ \operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega)^{\mathrm{av}} &= \tfrac{1}{2}(e^{\omega/\theta} - 1) I_{l'l}^{\beta\alpha}(\omega) \end{aligned} \tag{2.2.17}$$

Mielőtt a (2.2.1) Green-függvényből leszármaztatható korrelációs függvények vizsgálatára rátérnénk, tekintsük át a (2.2.1) Green-függvény szimmetria-tulajdonságait. [18] alapján a (2.2.1) Green-függvény egyik szimmetria-tulajdonságát a

$$G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega \pm i\delta) = G_{l'l}^{\beta\alpha}(-\omega \mp i\delta) \tag{2.2.18}$$

egyenlőség fejezi ki. Minthogy azonban az u_l^α operátorok hermitikus operátorok $u_l^{+\alpha} = u_l^\alpha$ és mozgásegyenleteik az időtükrözéssel szemben invariánsok, levezethetjük a

$$G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega \pm i\delta) = G_{l'l}^{\beta\alpha}(\omega \pm i\delta) \tag{2.2.19}$$

összefüggést is. A (2.2.18) és (2.2.19) szimmetria-tulajdonságok a (2.2.1) Green-függvény képzetes részét illetően az

$$\operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega \pm i\delta) = \operatorname{Im} G_{l'l}^{\beta\alpha}(-\omega \mp i\delta) \tag{2.2.20}$$

$$\operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega \pm i\delta) = \operatorname{Im} G_{l'l}^{\beta\alpha}(\omega \pm i\delta) \tag{2.2.21}$$

összefüggésekre vezetnek, (2.2.17) alapján fennáll továbbá az

$$\operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega \pm i\delta) = -\operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega \mp i\delta) \tag{2.2.22}$$

összefüggés is. Megjegyezzük, hogy (2.2.20)–(2.2.22) felhasználásával további szimmetria-tulajdonságokat is levezethetünk a (2.2.1) Green-függvény képzetes részére, mint például:

$$\operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega \pm i\delta) = -\operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega \mp i\delta) =$$

$$= -\operatorname{Im} G_{l'l}^{\beta\alpha}(-\omega \pm i\delta) = -\operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(-\omega \pm i\delta) \tag{2.2.23}$$

A (2.2.17) összefüggés alapján a (2.2.1) Green-függvény fent ismertetett szimmetria-tulajdonságainak a felhasználásával könnyen beláthatjuk, hogy az $I_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega)$ spektrálfüggvényre fennáll az

$$I_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega) = e^{-\omega/\theta} I_{ll'}^{\alpha\beta}(-\omega) = I_{l'l}^{\beta\alpha}(\omega) \tag{2.2.24}$$

összefüggés.

A (2.2.1) Green-függvényből több olyan korrelációs függvényt származtathatunk le, amelyek kísérletileg mérhető fizikai mennyiségekkel vannak közvetlen kapcsolatban. Határozzuk most meg ezeket a korrelációs függvényeket.

Az anharmonikus kristály dinamikai tulajdonságainak az elméleti vizsgálatánál az egyik legfontosabb korrelációs függvénynek az atomok egyensúlyi helyzetükből való elmozdulásának a korrelációs függvénye bizonyult, amelyet (2.2.17) és (2.2.24) felhasználásával

$$\langle u_l^\alpha(t) u_{l'}^\beta(t') \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega(t'-t)} I_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega) =$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega(t'-t)} \{e^{\omega/\theta} - 1\}^{-1} \{-\operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega + i\delta)\} \tag{2.2.25}$$

alakban írhatunk fel. Egybeeső $t = t'$ időargumentumok esetében az

$$\langle u_l^\alpha u_{l'}^\beta \rangle = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \coth\left(\frac{\omega}{2\theta}\right) \{-\operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega + i\delta)\} \tag{2.2.26}$$

statisztikus átlagértéket kapjuk meg.

A (2.2.25) korrelációs függvény ismeretében kiszámíthatjuk az atomok sebesség-korrelációs függvényét is

$$\langle \dot{u}_l^\alpha(t) \dot{u}_{l'}^\beta(t') \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t'} \langle u_l^\alpha(t) u_{l'}^\beta(t') \rangle =$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\omega^2}{e^{\omega/\theta} - 1} e^{-i\omega(t'-t)} \{-\operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega + i\delta)\} \tag{2.2.27}$$

A (2.2.27) sebesség-korrelációs függvény segítségével pedig könnyen felírhatjuk a kristály átlagos kinetikus energiáját:

$$\langle T \rangle = \sum_l \frac{\langle \vec{P}_l^2 \rangle}{2M} = \sum_{l,\alpha} \frac{M}{2} \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \omega^2 \coth \frac{\omega}{2\theta} \{-\operatorname{Im} G_{ll}^{\alpha\alpha}(\omega + i\delta)\} \tag{2.2.28}$$

Megjegyezzük, hogy az atomok sebesség-korrelációs függvényét közvetlenül mérhetjük a Mössbauer-effektus felhasználásával, ugyanis [138] alapján a $\Delta S^{(v)}$ Doppler-eltolódást

$$\Delta S^{(v)} = c\frac{\delta E_v}{E_\gamma} = \frac{1}{2c}\langle v_i^2\rangle \tag{2.2.29}$$

alakban írhatjuk fel, ahol $\langle v_i^2\rangle$ a rezonáns mag sebessége négyzetének az átlagértéke, E_γ a γ kvantum energiája, δE_v az energia eltolódás, c a fénysebesség.

Felírjuk még a (2.2.4) Green-függvény és a vele kapcsolatos $\langle A_{k'}^+ A_k\rangle$ korrelációs függvény között fennálló

$$\langle A_{k'}^+ A_k\rangle = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\omega \coth\left(\frac{\omega}{2\theta}\right)\{-\operatorname{Im} G_{kk'}(\omega+i\delta)\} \tag{2.2.30}$$

összefüggést is.

Levezetünk most a (2.2.1) és (2.2.4) Green-függvényekre vonatkozó, a statisztikus középértékek kiszámításához fontos és a továbbiakban felhasználásra kerülő néhány összefüggést, ún. összegszabályt.

Bebizonyítjuk, hogy fennáll az

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\omega I_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega)(e^{\omega/\theta}-1) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\omega\{-\operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega+i\delta)\} = \frac{1}{M}\delta_{\alpha\beta}\delta_{ll'} \tag{2.2.31}$$

összefüggés. A (2.2.31) összegszabály bizonyítása céljából az

$$\frac{1}{M}\langle[iP_l^\alpha(t); u_{l'}^\beta(t')]\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}\langle[u_l^\alpha(t); u_{l'}^\beta(t')]\rangle =$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\omega I_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega)\{e^{\omega/\theta}-1\}e^{-i\omega(t-t')} \tag{2.2.32}$$

egyenlőségből indulunk ki, amely $t=t'$ esetén (2.1.4) figyelembevételével a (2.2.31) egyenlőségre vezet.

A (2.2.31) összegszabály segítségével a $\langle iP_l^\alpha u_{l'}^\beta\rangle$ korrelációs függvényre a

$$2\langle iP_l^\alpha u_{l'}^\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}\delta_{ll'} \tag{2.2.33}$$

összefüggést nyerjük. Kiindulva továbbá az

$$\frac{1}{M^2}\langle[iP_l^\alpha(t); iP_{l'}^\beta(t')]\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}i\frac{\partial}{\partial t'}\langle[u_l^\alpha(t); u_{l'}^\beta(t')]\rangle \tag{2.2.34}$$

egyenlőségből a (2.2.31) összegszabály bizonyításával analóg módon könnyen beláthatjuk, hogy fennáll az

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega^2 I_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega)(e^{\omega/\theta}-1)\,d\omega = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega^2\{-\operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega+i\delta)\}\,d\omega = 0 \tag{2.2.35}$$

összegszabály is, amelyet könnyen általánosíthatunk

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega^{2n}I_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega)(e^{\omega/\theta}-1)\,d\omega=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega^{2n}\{-\operatorname{Im}G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega+i\delta)\}\,d\omega=0 \quad (2.2.36)$$

vagyis mondhatjuk, hogy a spektrálfüggvények páros momentumai zérussal egyenlők.

A fentiekhez hasonló módon levezethetünk összegszabályt a $G_{kk'}(\omega)$ Green-függvényre vonatkozóan is

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\omega\,d\omega\{-\operatorname{Im}G_{kk'}(\omega+i\delta)\}=2\omega_k\delta_{kk'} \quad (2.2.37)$$

és ekkor a $\langle P_k Q_{k'}^{+}\rangle$ korrelációs függvényre a

$$2i\langle P_k Q_{k'}^{+}\rangle=\langle B_k A_{k'}^{+}\rangle=\delta_{kk'} \quad (2.2.38)$$

egyenlőséget nyerjük.

Az összegszabályokat érdemes úgy is megfogalmazni, mint a kristályrács rezgéseinek frekvencia-eloszlási függvényeire vonatkozó normálási feltételt:

$$\int_{0}^{\infty}G_j(\omega^2)\,d\omega^2=1 \quad (2.2.39)$$

ahol

$$G_j(\omega^2)=\frac{1}{\pi N}\sum_{k}\{-\operatorname{Im}\langle\langle Q_{kj};Q_{kj}^{+}\rangle\rangle_{\omega+i\delta}\} \quad (2.2.40)$$

Megmutattuk tehát, hogy a kristályok dinamikai tulajdonságait leíró mennyiségeket kapcsolatba tudjuk hozni a (2.2.1) két időargumentumos retardált termodinamikai Green-függvényekkel, és e függvények vonatkozásában levezettünk több, a későbbiekben felhasználásra kerülő összefüggést.

2.3. *A kristály szabadenergiája, belső energiája és állapotegyenlete*

Megmutatjuk, hogy az anharmonikus kristály szabadenergiáját és belső energiáját megfelelő közelítésben ki tudjuk fejezni a bevezetett Green-függvények felhasználásával, majd levezetjük a kristály állapotegyenletét, amely meghatározza a kristály egyensúlyi paramétereit.

Először a kristály szabadenergiájának a meghatározásával foglalkozunk és megmutatjuk, hogy a szabadenergia kifejezését felírhatjuk, mint a bevezetett (2.2.4) egyfonon Green-függvénynek a fononok kölcsönhatási paramétere szerinti integrálját.

E célból vezessük be formálisan a kristályrács Hamilton-operátorának a (2.1.13) kifejezésébe a fononok λ kölcsönhatási paraméterét és bontsuk a Hamilton-operátort két részre

$$H(\lambda)=H_0+H_1(\lambda) \quad (2.3.1)$$

ahol

$$H_0 = \frac{1}{4}\sum_k{}' \omega_k \{B_k^+ B_k + A_k^+ A_k\} + U_0(l_1, \ldots l_N) \tag{2.3.2}$$

$$H_1(\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{k_1 \ldots k_n}{}' V_n(k_1, \ldots, k_n) A_{k_1} \ldots A_{k_n} - \frac{\lambda^2}{4}\sum_k{}' \omega_k A_k^+ A_k \tag{2.3.3}$$

Mint ismeretes, a szabadenergiát a $Z(\lambda)$ állapotösszeg segítségével

$$F(\lambda) = -\theta \ln Z(\lambda) \tag{2.3.4}$$

alakban írhatjuk fel, ahol

$$Z(\lambda) = \mathrm{Sp}\,\{\exp[-H(\lambda)/\theta]\} \tag{2.3.5}$$

Differenciálva a szabadenergia (2.3.4) kifejezését a λ paraméter szerint a

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{1}{Z(\lambda)} Sp\left\{e^{-H(\lambda)/\theta} \frac{\partial H_1(\lambda)}{\partial \lambda}\right\} = \left\langle \frac{\partial H_1(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \tag{2.3.6}$$

egyenletet nyerjük.

Másrészt a (2.2.38) egyenlőség alapján felírhatjuk az

$$i\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{2}\sum_k{}' \langle A_k^+(t) B_k(t)\rangle_\lambda =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_k{}' \left\{\left\langle \left(i\frac{\partial}{\partial t} A_k^+(t)\right) B_k(t)\right\rangle_\lambda + \left\langle A_k^+(t)\left(i\frac{\partial}{\partial t} B_k(t)\right)\right\rangle_\lambda\right\} =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_k{}' \{\langle [A_k^+, H] B_k\rangle_\lambda + \langle A_k^+ [B_k, H]\rangle_\lambda\} = 0 \tag{2.3.7}$$

azonosságot. Figyelembe véve azonban az $A_k(t)$ és a $B_k(t)$ Heisenberg-operátoroknak a (2.3.1) Hamilton-operátorral képzett mozgásegyenleteit:

$$i\frac{d}{dt} A_k(t) = [A_k, H(\lambda)] = \omega_k B_k(t) \tag{2.3.8}$$

és

$$i\frac{d}{dt} B_k(t) = [B_k, H(\lambda)] =$$

$$= \omega_k A_k + 2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} \sum_{k_1 \ldots k_n}{}' V_n(-k, k_1 \ldots k_n) A_{k_1} \ldots A_{k_n} - \lambda^2 \omega_k A_k \tag{2.3.9}$$

a (2.3.7) kifejezésből az

$$\frac{1}{2}\sum_k{}' \omega_k \{\langle B_k^+ B_k\rangle_\lambda - \langle A_k^+ A_k\rangle_\lambda\} = \lambda \left\langle \frac{\partial H_1(\lambda)}{\partial \lambda}\right\rangle_\lambda \tag{2.3.10}$$

összefüggésre jutunk. A kölcsönhatási paraméter szerint integrálva a (2.3.6) egyenletet a szabadenergiára (2.3.10) figyelembevételével az

$$F = F_0 + F_1 = F_0 + \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda}\frac{1}{2}\sum_k \omega_k \{\langle B_k^+ B_k\rangle_\lambda - \langle A_k^+ A_k\rangle_\lambda\} \tag{2.3.11}$$

kifejezést nyerjük, ahol

$$F_0 = \theta \sum_k \ln 2 \sinh(\omega_k/2\theta) + U_0(\mathbf{l}_1, \ldots, \mathbf{l}_N) \tag{2.3.12}$$

a szabadenergiának a H_0 Hamilton-operátor felhasználásával képzett nulladik közelítése ($\lambda = 0$).

A szabadenergia (2.3.11) kifejezésének a jobb oldalán álló korrelációs függvények az egy-fonon Green-függvény segítségével könnyen kifejezhetők és így a szabadenergiára az

$$F = F_0 + \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\omega \coth(\omega/2\theta) \sum_k{}' \frac{\omega^2 - \omega_k^2}{\omega_k} \{-\operatorname{Im} G_k(\omega + i\delta)\} \tag{2.3.13}$$

kifejezést nyerjük, vagyis ily módon a szabadenergia kifejezését előállítottuk az egy-fonon Green-függvény felhasználásával.

A szabadenergia (2.3.13) kifejezését más alakban is felírhatjuk. Felhasználva az $A_k(t)$ és a $B_k(t)$ operátorok (2.3.8) és (2.3.9) mozgásegyenleteit, a $G_{kk'}(\omega)$ Green-függvény mozgásegyenletét

$$(\omega^2 - \omega_k^2) G_{kk'}(\omega) = \delta_{kk'} 2\omega_k +$$

$$+ 2\omega_k \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} \sum_{k_2 \ldots k_n} V_n(-k, k_2 \ldots k_n) \langle\langle A_{k_2} \ldots A_{k_n} | A_{k'}^+ \rangle\rangle - \frac{\lambda^2}{2} \omega_k \langle\langle A_k | A_{k'}^+ \rangle\rangle \right\} \tag{2.3.14}$$

alakban írhatjuk fel. Bevezetve a

$$G_k^0(\omega) = \frac{2\omega_k}{\omega^2 - \omega_k^2} \tag{2.3.15}$$

Green-függvényt, a (2.3.14) egyenletet felírhatjuk Dyson-egyenlet alakjában

$$G_{kk'}(\omega) = G_k^0 \delta_{kk'} + G_k^0 \sum_{k_1} \Pi_{kk_1}(\lambda, \omega) G_{k_1 k'}(\omega) \tag{2.3.16}$$

ahol

$$\sum_{k_1} \Pi_{kk_1}(\lambda, \omega) G_{k_1 k'}(\omega) =$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} \sum_{k_2 \ldots k_n} V_n(-k, k_2 \ldots k_n) \langle\langle A_{k_2} \ldots A_{k_n} | A_{k'}^+ \rangle\rangle - \frac{\lambda^2}{2} \omega_k \langle\langle A_k | A_{k'}^+ \rangle\rangle \tag{2.3.17}$$

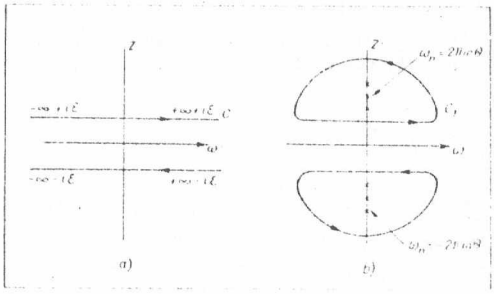
A $G_{kk'}(\omega)$ Green-függvény $\Pi_{kk_1}(\lambda, \omega)$ tömegoperátora felhasználásával a szabadenergia kifejezését

$$F = F_0 + \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{e^{\omega/\theta} - 1} i \sum_{kk_1} \{\Pi_{kk_1}(\omega + i\delta) G_{k_1 k}(\omega + i\delta) -$$

$$- \Pi_{kk_1}(\omega - i\delta) G_{k_1 k}(\omega - i\delta)\} =$$

$$= F_0 + \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{e^{\omega/\theta} - 1} [-2 \sum_{k, k_1} \{\operatorname{Re} \Pi_{kk_1}(\omega) \operatorname{Im} G_{k_1 k}(\omega + i\delta) +$$

$$+ \operatorname{Re} G_{k_1 k}(\omega) \operatorname{Im} \Pi_{kk_1}(\omega + i\delta)\}] \tag{2.3.18}$$



2.1 ábra. A Green-függvény integrálásának útja a komplex frekvencia-síkon

alakban írhatjuk fel. A szabadenergia kifejezését tömörebben is felírhatjuk, ha a (2.3.18) kifejezésben áttérünk a komplex z frekvencia-síkban a C integrálási úton történő integrálásra a 2.1 ábra szerint. A C integrálási út magába zárja a valós tengelyt negatív bejárásban (az óramutató járásával megegyező irányban), mint azt a 2.1a ábrán láthatjuk. Deformáljuk a C integrálási utat egy pozitív bejárású C_1 integrálási útba, amely magába zárja a $\{\exp(z/\theta)-1\}^{-1}$ függvény $\omega_n = 2\pi i n\theta$, $n = -1, \pm 2, \ldots$ pólushelyeit mint azt a 2.1b ábrán láthatjuk. Ekkor a residium-tétel felhasználásával a szabadenergiára az

$$F = F_0 + \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \frac{i}{2\pi} \int_C dz\, (e^{z/\theta}-1)^{-1} \sum_{k,k_1} \Pi_{kk_1}(z) G_{k_1 k}(z) =$$

$$= F_0 - \theta \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \sum_{\omega_n} \sum_{k,k_1} \Pi_{kk_1}(\omega_n) G_{k_1 k}(\omega_n) \qquad (2.3.19)$$

kifejezést nyerjük. A [29] és [30] dolgozatokban ezt a kifejezést a kauzális Green-függvények felhasználásával állították elő. Megjegyezzük, hogy $\Pi(\omega=0)=0$ ennek következtében az ω_n gyök $n=0$ esetében járulékot nem ad.

Miután megmutattuk, hogy a szabadenergia kifejezését elő tudjuk állítani az egy-fonon Green-függvény segítségével, térjünk át a kristály belső energiájának a meghatározására. A (2.1.7) Hamilton-operátorral leírt kristály belső energiáját az

$$E = \langle H \rangle = \sum_l \frac{\langle \vec{P}_l^2 \rangle}{2M} + U_0(\vec{l}_1, \ldots, \vec{l}_N) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1,\ldots,n} \Phi(1, \ldots, n) \langle u_1 \ldots u_n \rangle \qquad (2.3.20)$$

kifejezés adja meg. E kifejezés első tagja, a kristály átlagos kinetikus energiája (2.2.28) alapján kifejezhető az egy-fonon Green-függvény segítségével, így a továbbiakban csak a potenciális energia kifejezésével kell foglalkoznunk. A kristály átlagos potenciális energiája kiszámításához (2.1.8), (2.1.11) és (2.1.14) felhasználásával írjuk át a potenciális energia kifejezését és úgy, mint a szabadenergia számításánál, vezessük be a λ formális paramétert. Ekkor írhatjuk

$$\langle U(\lambda) \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{k_1 \ldots k_n} V_n(k_1 \ldots k_n) \langle A_{k_1} \ldots A_{k_n} \rangle \qquad (2.3.21)$$

Differenciáljuk a (2.3.21) kifejezést a λ paraméter szerint

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle U(\lambda) \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} \sum_{k_1 \ldots k_n} V_n(k_1 \ldots k_n) \langle A_{k_1} \ldots A_{k_n} \rangle \qquad (2.3.22)$$

A (2.3.22) egyenlet jobb oldalán fellépő n-fonon korrelációs függvényeket közelítőleg előállíthatjuk az alacsonyabb rendű korrelációs függvények segítségével. Ekkor a két-fonon és három-fonon korrelációs függvényekre szorítkozva a (2.3.22) kifejezést közelítőleg

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}\langle U(\lambda)\rangle \approx$$

$$\approx \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!}\sum_{k_1\ldots k_n} V_n(k_1\ldots k_n)\Big\{\langle A_{k_3}\ldots A_{k_n}\rangle(n-1)\langle A_{k_1}A_{k_2}\rangle+$$

$$+\langle A_{k_4}\ldots A_{k_n}\rangle\frac{(n-1)(n-2)}{2}\langle A_{k_1}A_{k_2}A_{k_3}\rangle\Big\} =$$

$$=\lambda\sum_{l,m}\langle(\vec{u}_l\vec{\nabla}_l)(\vec{u}_m\vec{\nabla}_m)\rangle\langle U(\lambda)\rangle+\frac{\lambda^2}{2}\sum_{l,m,n}'\langle(\vec{u}_l\vec{\nabla}_l)(\vec{u}_m\vec{\nabla}_m)(\vec{u}_n\vec{\nabla}_n)\rangle\langle U(\lambda)\rangle \quad (2.3.23)$$

alakban írhatjuk fel. A $\lambda=0$ és $\lambda=1$ határok között integrálva a (2.3.23) egyenletet a λ formális paraméter szerint a potenciális energia átlagos értékére az

$$\langle U\rangle = \exp\Big\{\tfrac{1}{2}\sum_{l,m}\langle(\vec{u}_l\vec{\nabla}_l)(\vec{u}_m\vec{\nabla}_m)\rangle\Big\}\times$$

$$\times\exp\Big\{\tfrac{1}{6}\sum_{l,m,n}'\langle(\vec{u}_l\vec{\nabla}_l)(\vec{u}_m\vec{\nabla}_m)(\vec{u}_n\vec{\nabla}_n)\rangle\Big\}U_0(\vec{l}_1,\ldots,\vec{l}_N) \quad (2.3.24)$$

kifejezést nyerjük. Feltételezve, hogy az elmozdulás-operátorok hármasszorzatának középértékét tartalmazó második tényező járuléka kicsiny, a második hatványfüggvényt sorba fejtve a potenciális energia átlagértékét közelítőleg

$$\langle U\rangle \approx \Big\{1+\tfrac{1}{6}\sum_{l,m,n}'\langle(\vec{u}_l\vec{\nabla}_l)(\vec{u}_m\vec{\nabla}_m)(\vec{u}_n\vec{\nabla}_n)\rangle\Big\}\tilde{U}(\vec{l}_1,\ldots,\vec{l}_N) \quad (2.3.25)$$

alakban írhatjuk fel, ahol bevezettük az

$$\tilde{U}(\vec{l}_1,\ldots,\vec{l}_N) = \exp\Big\{\tfrac{1}{2}\sum_{l,m}'\langle(\vec{u}_l\vec{\nabla}_l)(\vec{u}_m\vec{\nabla}_m)\rangle\Big\}U_0(\vec{l}_1,\ldots,\vec{l}_N) \quad (2.2.26)$$

függvényt, amely csak párkorrelációs függvényeket tartalmaz.

Számítsuk most még ki a második tag járulékát a (2.3.25) kifejezésben. Felhasználva a (2.3.10) összefüggést $\lambda=1$ esetében és a (2.3.23) kifejezést, írhatjuk

$$\frac{1}{2}\sum_{l,m,n}'\langle(\vec{u}_l\vec{\nabla}_l)(\vec{u}_m\vec{\nabla}_m)(\vec{u}_n\vec{\nabla}_n)\rangle\langle U\rangle \approx \left[\left\langle\frac{\partial H_1(\lambda)}{\partial\lambda}\right\rangle_\lambda\right]_{\lambda=1} =$$

$$=\frac{1}{2}\sum_k'\omega_k\{\langle B_k^+B_k\rangle-\langle A_k^+A_k\rangle\} =$$

$$=\frac{1}{2\pi}\int_0^\infty d\omega\coth(\omega/2\theta)\sum_k'\frac{\omega^2-\omega_k^2}{\omega_k}\{-\operatorname{Im}G_k(\omega+i\delta)\} \quad (2.3.27)$$

Mindezek alapján a kristály belső energiáját közelítőleg

$$E = \langle H \rangle \approx U_0(\vec{l}_1, \ldots, \vec{l}_N) + \tilde{U}(\vec{l}_1, \ldots, \vec{l}_N) + \\ + \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty d\omega \coth(\omega/2\theta) \sum_k \left(\frac{\omega^2}{\omega_k} + \frac{2}{3} \frac{\omega^2 - \omega_k^2}{\omega_k} \right) \{ -\operatorname{Im} G_k(\omega + i\delta) \} \quad (2.3.28)$$

alakban írhatjuk fel, tehát a kristály belső energiáját is ki tudjuk közelítőleg fejezni a korábban bevezetett egy-fonon Green-függvények segítségével.

Most levezetjük még a kristály állapotegyenletét. A kristály egyensúlyi állapota az adott $\vec{F}_l$ külső deformáló erők hatása alatt alakul ki. Az egyensúlyi állapot feltétele az, hogy az egyensúlyi helyzetben levő bármely atomra ható eredő átlagos erő zérussal legyen egyenlő [7], [8]. Az egyensúlyi állapot feltételéből meghatározhatjuk az atomok egyensúlyi helyzetét. Vizsgáljuk meg e célból a $P_l^\alpha(t)$ impulzusoperátor mozgásegyenletét és képezzük annak a statisztikai átlagértékét. Abból kiindulva, hogy egyensúlyi állapotban bármelyik atom átlagos gyorsulása zérussal egyenlő, az atomok egyensúlyi távolságának, l_α-nak meghatározására az alábbi egyenletet nyerjük:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \langle i P_l^\alpha(t) \rangle = \langle [i P_l^\alpha, \mathcal{H}] \rangle = \left\langle \frac{\partial U}{\partial R_l^\alpha} \right\rangle - F_l^\alpha = 0 \quad (2.3.29)$$

A (2.3.29) egyenletet további számításainkhoz célszerű más alakban felírni. Tekintsük a kristály $u_{\alpha\beta}$ infinitézimális homogén deformációját, amikor is az atomoknak az egyensúlyi helyzetükből történő δl_α elmozdulását a

$$\delta l_\alpha = \sum_\beta u_{\alpha\beta} l_\beta \quad (2.3.30)$$

összefüggés fejezi ki. Ekkor a külső deformáló erők által végzett $-\delta\langle H_1 \rangle$ munkát a $\sigma_{\alpha\beta}$ feszültségtenzor definíciójának megfelelően [8]

$$-\delta\langle H_1 \rangle = V \sum_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta} = \sum_{l,\alpha} F_l^\alpha \delta l_\alpha = \sum_{l,\alpha,\beta} F_l^\alpha u_{\alpha\beta} l_\beta \quad (2.3.31)$$

alakban írhatjuk fel. Figyelembe véve azonban, hogy $u_{\alpha\beta}$ tetszés szerinti és felhasználva a (2.3.29) egyenletet, írhatjuk

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_l F_l^\alpha l_\beta = \frac{1}{V} \sum_l \left\langle \frac{\partial U}{\partial R_l^\alpha} \right\rangle l_\beta \quad (2.3.32)$$

A (2.3.32) összefüggés a P izotróp külső nyomás esetében a

$$P = -\frac{1}{3} \sum_\alpha \sigma_{\alpha\alpha} = -\frac{1}{3V} \sum_{l,\alpha} \left\langle \frac{\partial U}{\partial R_l^\alpha} \right\rangle l_\alpha \quad (2.3.33)$$

alakot ölti, ahol az átlagos potenciális energiát a (2.3.25) egyenlet határozza meg.

A (2.3.33) egyenlet a kristály állapotegyenlete, amely összefüggést állapít meg a P nyomás és a rácspontok l_α egyensúlyi távolsága között, vagyis meghatározza a kristályrács egyensúlyi paramétereit. Az állapotegyenlet (2.3.33) alakjában az átlagos potenciális energia szerepel, így (2.3.25) figyelembevételével az állapotegyenlet is kifejezhető a bevezetett egy-fonon Green-függvények segítségével.

Ezzel megmutattuk, hogy a kristály dinamikai és termodinamikai tulajdonságait jellemző mennyiségeket megfelelő közelítésben ki tudjuk fejezni a bevezetett egy-fonon Green-függvények segítségével, vagyis ha valamilyen módon sikerül meghatároznunk ezeket a Green-függvényeket, akkor felhasználásukkal a kristály tulajdonságait a levezetett összefüggések segítségével le tudjuk írni.

A továbbiakban a Green-függvények meghatározásának a problémájával fogunk foglalkozni.

2.4. *A pszeudoharmonikus közelítés*

Mielőtt az anharmonikus kristályok self-consistens elméletének általános megfogalmazására rátérnénk, vizsgáljuk meg annak legegyszerűbb közelítését, a pszeudoharmonikus közelítést, amely nem veszi figyelembe a kristályrács rezgéseinek csillapodását, az elemi gerjesztések — a self-consistens fononok — véges élettartamát.

A kristály tulajdonságait leíró mennyiségek kiszámításához, mint az előzőekben láttuk, ismernünk kell az egy-fonon Green-függvényt. Az egy-fonon Green-függvény kiszámítására e Green-függvény mozgásegyenletét használhatjuk fel. A (2.2.1) Green-függvény mozgásegyenletének felírásához szükségünk lesz a $u_l^\alpha(t)$ és $P_l^\alpha(t)$ operátoroknak a (2.1.1) és (2.1.7) Hamilton-operátorokkal képzett mozgásegyenleteire, ezért először ezeket az egyenleteket írjuk fel:

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t}u_l^\alpha(t) &= \frac{i}{M}P_l^\alpha(t) \\ i\frac{\partial}{\partial t}iP_l^\alpha(t) &= \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\sum_{1\dots n}\Phi_l^\alpha(1\dots n)u_1\dots u_n - F_l^\alpha \end{aligned} \tag{2.4.1}$$

A (2.2.1) Green-függvényt kétszer differenciálva a t idő szerint és figyelembe véve a (2.4.1) egyenleteket, a $G_{ll'}^{\alpha\beta}(t-t')$ Green-függvény mozgásegyenletét

$$Mi^2\frac{\partial^2}{\partial t^2}G_{ll'}^{\alpha\beta}(t-t') =$$

$$= \delta_{\alpha\beta}\delta_{ll'}\delta(t-t') + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\sum_{1\dots n}\Phi_l^\alpha(1\dots n)\langle\langle u_1(t)\dots u_n(t); u_{l'}^\beta(t')\rangle\rangle \tag{2.4.2}$$

alakban írhatjuk fel. Mint láthatjuk, a H_1 Hamilton-operátor nem ad járulékot a mozgásegyenlethez.

A $G_{ll'}^{\alpha\beta}(t-t')$ egy-fonon Green-függvény mozgásegyenletének a jobb oldalán fellépnek a két-fonon, három-fonon, ..., n-fonon Green-függvények is, ahol n, a fononok száma, tetszőlegesen nagy lehet. A (2.4.2) egyenlet megoldására a szétkapcsolás módszerét alkalmazzuk. Tekintsük először a legegyszerűbb szétkapcsolást, vagyis azt a szétkapcsolást, amikor a sok-fonon Green-függvényt csak az egy-fonon Green-függvény segítségével fejezzük ki közelítőleg

$$\langle\langle u_1\dots u_n; u_{l'}^\beta(t')\rangle\rangle = \sum_{i=1}^{n}\langle\langle u_i; u_{l'}^\beta(t')\rangle\rangle\left\langle\prod_{j\neq 1}^{n}u_j\right\rangle \tag{2.4.3}$$

Ekkor a (2.4.2) egyenlet az egy-fonon Green-függvény vonatkozásában zárttá válik

és így a kapcsolódó Green-függvények végtelen egyenletlánca már az első tagnál megszakad. Bevezetve az egy-fonon Green-függvénynek a (2.2.2) és (2.2.3) formulák szerint képzett Fourier-transzformáltjait, az (2.4.2) mozgásegyenletet (2.4.3) figyelembevételével

$$M\omega^2 G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta}\delta_{ll'} + \sum_{m,\gamma} \tilde{\Phi}_{lm}^{\alpha\gamma} G_{ml'}^{\gamma\beta}(\omega) \tag{2.4.4}$$

alakban írhatjuk fel. Könnyen belátható, hogy a (2.4.4) egyenlet ugyanolyan alakú, mint amilyen alakú egyenletet nyerhetünk a harmonikus közelítésre szorítkozva, azonban a (2.4.4) egyenletben szereplő erő-állandó mátrix renormált:

$$\tilde{\Phi}_{lm}^{\alpha\gamma} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1\ldots n} \Phi_{lm}^{\alpha\gamma}(1 \ldots n)\langle u_1 \ldots u_n\rangle = \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial R_l^\alpha \partial R_m^\gamma} \right\rangle \tag{2.4.5}$$

Ez ad alapot arra, hogy az itt tárgyalt közelítést renormált harmonikus vagy pszeudoharmonikus közelítésnek nevezzük.

A $\tilde{\Phi}_{lm}^{\alpha\gamma}$ pszeudoharmonikus erő-állandó mátrix (2.4.5) kifejezésében a potenciális energia második deriváltjának a kristály egyensúlyi állapotára képzett átlagos értéke szerepel, (2.3.25) figyelembevételével beláthatjuk, hogy ez az anharmonikus kölcsönhatás járulékainak a számításba vételét biztosítja.

Bevezetve a $G_{ml'}^{\gamma\beta}(\omega)$ Green-függvénynek a helykoordináták szerinti Fourier-transzformáltjait (2.2.4) alapján, a (2.4.5) egyenlet megoldását

$$G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{MN} \sum_{kj} \frac{e_{kj}^\alpha e_{kj}^\beta}{\omega^2 - \omega_{kj}^2} e^{ik(l-l')} \tag{2.4.6}$$

alakban írhatjuk fel, ahol az ω_{kj} frekvenciákat az $\hat{e}_{kj}$ polarizációs vektorokat az

$$Me_{kj}^\alpha \omega_{kj}^2 = \sum_{l,\beta} e_{kj}^\beta \tilde{\Phi}_{l0}^{\alpha\beta} e^{-ikl} \tag{2.4.7}$$

egyenlet határozza meg. A (2.4.7) egyenletből (2.4.5) figyelembevételével láthatjuk, hogy a rácsrezgések ω_{kj} frekvenciái pszeudoharmonikus közelítésben hőmérséklet-függő mennyiségek, hiszen kifejezésükben a korrelációs függvények szerepelnek. A kristályrács egyensúlyi paraméterei ugyancsak a hőmérséklet függvényei, hiszen a rács (2.3.33) állapotegyenletében, amelyet (2.1.5) figyelembevételével

$$P = -\frac{1}{3V} \sum_{l,\alpha} l_\alpha \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1\ldots n} \Phi_l^\alpha(1, \ldots, n)\langle u_1 \ldots u_n\rangle = -\frac{1}{3V} \sum_{l,\alpha} l_\alpha \tilde{\Phi}_l^\alpha \tag{2.4.8}$$

alakban is felírhatunk, a korrelációs függvények szerepelnek.

A pszeudoharmonikus közelítésben az n-fonon korrelációs függvények két-fonon korrelációs függvények szorzatára esnek szét. Állításunkat könnyen beláthatjuk a korrelációs függvények spektrál előállításának a felhasználásával. Írjuk fel az n-fonon korrelációs függvény spektrál előállítását:

$$\langle u_1 \ldots u_n\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\omega/\theta} - 1)^{-1} \{-2 \operatorname{Im} G_{1\ldots n}(\omega)\}\, d\omega \tag{2.4.9}$$

Ekkor a (2.4.9) egyenletben a $G_{1\ldots n}(\omega)$ n-fonon Green-függvényre a (2.4.3) szétkapcsolást alkalmazva, a megfelelő korrelációs függvényre az

$$\langle u_1 \ldots u_n \rangle_{ps} = (n-1)\langle u_1 u_2 \rangle \langle u_3 \ldots u_n \rangle \tag{2.4.10}$$

összefüggést nyerjük. Ezt az eljárást tovább folytatva végül is a

$$\langle u_1, \ldots, u_n \rangle_{ps} = (n-1)(n-3), \ldots, 3 \cdot 1 \langle u_1 u_2 \rangle \langle u_3 u_4 \rangle \ldots \langle u_{n-1} u_n \rangle =$$

$$= (n-1)!! \{\langle u_i u_{i+1} \rangle\}^{n/2} \qquad (n = 2k) \tag{2.4.11}$$

összefüggésre jutunk. Következésképpen a pszeudoharmonikus erő-állandó (2.4.5) kifejezése

$$\tilde{\Phi}_{lm}^{\alpha\gamma} = \nabla_l^\alpha \nabla_m^\gamma \left\{ e^{\frac{1}{2}\sum_{ij} \langle u_i u_j \rangle \nabla_i \nabla_j} U_0 \right\} = \nabla_l^\alpha \nabla_m^\gamma \tilde{U} \tag{2.4.12}$$

alakban írható fel és az állapotegyenlet (2.4.8) a

$$P = -\frac{1}{3V} \sum_{l,\alpha} l_\alpha \nabla_l^\alpha \tilde{U} \tag{2.4.13}$$

alakot ölti, ahol $\tilde{U} = \tilde{U}(l_1, \ldots, l_N)$ a (2.3.26) átlagos potenciális energia a pszeudoharmonikus közelítésben. Az egyenleteinkben előforduló két-fonon korrelációs függvények a (2.4.6) Green-függvények segítségével fejezhetők ki, vagyis a kristály dinamikai tulajdonságait leíró, a (2.4.6), (2.4.7), (2.4.12) és (2.4.13) egyenletekből álló egyenletrendszer self-consistenssé és zárttá vált.

A kristály szabadenergiáját és belső energiáját pszeudoharmonikus közelítésben

$$F_{ps} = F_0 + \tilde{U} - U_0 - \frac{1}{4} \sum_{kj} \omega_{kj} \coth(\omega_{kj}/2\theta) =$$

$$= \theta \sum_{kj} \ln 2 \sinh(\omega_{kj}/2\theta) + \tilde{U} - \frac{1}{4} \sum_{kj} \omega_{kj} \coth(\omega_{kj}/2\theta) \tag{2.4.14}$$

és

$$E_{ps} = \langle T \rangle + \tilde{U} \tag{2.4.15}$$

alakban írhatjuk fel, ahol a kinetikus energia átlagos értékét a (2.2.28) kifejezés adja meg.

A (2.4.12) és a (2.4.13) kifejezésekből láthatjuk, hogy a potenciális energia sorfejtésének páros rendű tagjai $\Phi(1, \ldots, n)$ $(n = 2, 4, \ldots)$ határozzák meg a rácsrezgések frekvenciáját, míg a páratlan rendű anharmonikus tagok $\Phi(1, \ldots, n)$ $(n = 1, 3, 5, \ldots)$ a kristályrács egyensúlyi paramétereit határozzák meg.

Az itt tárgyalt pszeudoharmonikus közelítés ekvivalens a kristály self-consistens elméletének a variációs elv alapján kidolgozott változatában bevezetett self-consistens fonon közelítéssel, amelyet dolgozatunk első fejezetében ismertettünk. Erről könnyen meggyőződhetünk, ha a (2.4.2) egyenletben a $\langle\langle u_1 \ldots u_n; u_l^\beta(k') \rangle\rangle$ n-fonon Green-függvény esetében a középérték-képzést nem a (2.1.1) pontos Hamilton-operátorral végezzük el, hanem a (1.1.2)-ben definiált H_0 effektív harmonikus operátor felhasználásával. Ekkor ugyanis az n-fonon Green-függvény a Wick-tétel alapján egy-fonon Green-függvényekre esik szét, így éppen az általunk bevezetett (2.4.3) szétkapcsoláshoz jutunk, és a $\mathring{\Phi}_{lm}^{\alpha\beta}$ erő-állandó mátrix a (2.4.5) kifejezéssel definiált $\tilde{\Phi}_{lm}^{\alpha\beta}$ pszeudoharmonikus erőállandó mátrixszal egyenlő: $\mathring{\Phi}_{lm}^{\alpha\beta} = \tilde{\Phi}_{lm}^{\alpha\beta}$. A pszeudoharmonikus közelítés az elemi gerjesztések vonatkozásában a self-consistens tér köze-

lítésnek felel meg, hasonlóan mint az RPA közelítés a mágnesség elméletében [17] vagy az elektron-gáz elméletben [139].

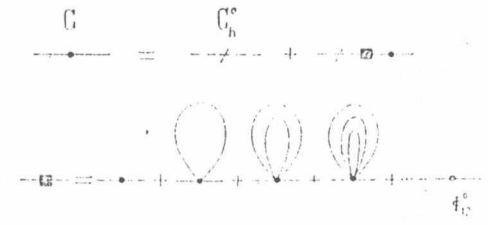
Vezessük be a $\overset{\circ}{G}{}^{\alpha\beta}_{ll'}(\omega)$ Green-függvényt, amely az

$$\omega^2 M \overset{\circ}{G}{}^{\alpha\beta}_{ll'}(\omega) = \delta_{ll'}\delta_{\alpha\beta} + \sum_{m,\gamma} \overset{h}{\Phi}{}^{\alpha\gamma}_{lm} \overset{\circ}{G}{}^{\gamma\beta}_{ml'}(\omega) \tag{2.4.16}$$

egyenletnek tesz eleget, ahol $\overset{h}{\Phi}{}^{\alpha\gamma}_{lm}$ a harmonikus erő-állandó. A (2.4.16) egyenlettel definiált $\overset{\circ}{G}{}^{\alpha\beta}_{ll'}(\omega)$ Green-függvény felhasználásával a (2.4.4) egyenletet felírhatjuk a

$$G^{\alpha\beta}_{ll'}(\omega) = \overset{\circ}{G}{}^{\alpha\beta}_{ll'}(\omega) + \sum_{m,r,\gamma,\delta} \overset{\circ}{G}{}^{\alpha\gamma}_{lm}(\omega)\left\{\tilde{\Phi}^{\gamma\delta}_{mr} - \overset{h}{\Phi}{}^{\gamma\delta}_{mr}\right\} G^{\delta\beta}_{rl'}(\omega) \tag{2.4.17}$$

Dyson-egyenlet alakjában. A 2.2 ábrán a $G^{\alpha\beta}_{ll'}(\omega)$ egy-fonon Green-függvény egyenletét ábrázoltuk sematikusan a pszeudoharmonikus közelítésben. Az ábra felső sorában fekete négyzettel ábrázolt renormált vertex-függvényt a második sorban ábrázoltuk sematikusan. Ott fekete körrel jelöltük a kiindulási (renormálatlan) vertexfüggvényt, a két-fonon korrelációs függvényeket a „buborékok" ábrázolják. Ez a sematikus ábrázolás egyrészt jól illusztrálja azt, hogy a pszeudoharmonikus közelítésben a self-consistens fonon tér diagramjainak a végtelen sorozata felösszegeződik, másrészt jól szemlélteti, hogy a két-fonon korrelációs függvényeket a $G^{\alpha\beta}_{ll'}(\omega)$ Green-függvény — és nem a $\overset{\circ}{G}{}^{\alpha\beta}_{ll'}(\omega)$ Green-függvény — felhasználásával számoljuk és így self-consistens tárgyalásmódot biztosítunk.



2.2 ábra. Az egy-fonon Green-függvény egyenletének sematikus ábrázolása pszeudoharmonikus közelítésben

A számítások és az eredményül kapott formulák lényegesen egyszerűbbekké válnak, ha az atomok között párkölcsönhatást tételezünk fel. Érdemes röviden áttekinteni ezt az esetet, ugyanis így lehetőség nyílik az elmélet egyes jellegzetességeinek további diszkutálására. Párkölcsönhatás feltételezése esetében a potenciális energiát

$$U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N) = \frac{1}{2} \sum_{l \neq m} \varphi(\vec{R}_l - \vec{R}_m) \tag{2.4.18}$$

alakban írhatjuk fel. A renormált frekvenciát meghatározó (2.4.7) egyenletet ekkor

$$M e^{\alpha}_{kj} \omega^2_{kj} = \sum_{l,\beta} (1 - e^{ikl}) e^{\beta}_{kj} \frac{\partial^2}{\partial l_\alpha \partial l_\beta} \tilde{\varphi}(\vec{l}) \tag{2.4.19}$$

alakban állíthatjuk elő és a potenciális energia pszeudoharmonikus közelítésben számított (2.3.26) átlagos értékét, amelyet a továbbiakban self-consistens potenciálnak fogunk nevezni, a

$$\tilde{\varphi}(\vec{l} - \vec{m}) = \exp\left\{\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} D^{\alpha\beta}_{lm} \nabla^{\alpha}_{l} \nabla^{\beta}_{l}\right\} \varphi(\vec{l} - \vec{m}) \tag{2.4.20}$$

kifejezés adja meg, ahol $D_{lm}^{\alpha\beta}$ az egyensúlyi helyzetből való relatív elmozdulás korrelációs függvénye

$$D_{lm}^{\alpha\beta} = \langle (u_l^\alpha - u_m^\alpha)(u_l^\beta - u_m^\beta) \rangle =$$

$$= \frac{1}{MN} \sum_{kj}' \frac{e_{kj}^\alpha e_{kj}^\beta}{\omega_{kj}} (1 - e^{ik(l-m)}) \coth(\omega_{kj}/2\theta) \tag{2.4.21}$$

A (2.4.19)—(2.4.21) egyenletek összevetése újra világosan érzékelteti a self-consistens tárgyalásmód alkalmazását. A renormált frekvenciát meghatározó (2.4.19) egyenletben a (2.4.20) self-consistens potenciál szerepel, ez utóbbit viszont a pszeudoharmonikus közelítésben pontos Green-függvény felhasználásával kiszámított párkorrelációs függvény segítségével számítjuk ki. Mint láthatjuk, a párkorrelációs függvény (2.4.21) kifejezésében az ω_{kj} renormált pszeudoharmonikus frekvenciák szerepelnek. Itt jegyezzük meg, hogy a perturbációs közelítés alkalmazása esetében az egyenletek nem válnak self-consistenssé, mivel akkor a párkorrelációs függvényt a nulladik közelítés, vagyis a harmonikus közelítés Green-függvénye felhasználásával kell kiszámítani, tehát a párkorrelációs függvény (2.4.21) kifejezésének megfelelő kifejezésben nem a ω_{kj} pszeudoharmonikus renormált, hanem a ω_{0kj} harmonikus frekvenciák szerepelnek, így az egyenletrendszer nem válik self-consistenssé.

A teljesség kedvéért felírjuk még a kristály állapot-egyenletét, a szabadenergia és a belső energia kifejezését, párkölcsönhatást tételezve fel a kristályrács atomjai között

$$P = -\frac{1}{6v} \sum_{l,\tau}' l_\tau \frac{\partial}{\partial l_\tau} \tilde{\varphi}(l) \tag{2.4.22}$$

$$F = \sum_{kj}' \left\{ \theta \ln 2 \sinh(\omega_{kj}/2\theta) - \frac{\omega_{kj}}{4} \coth(\omega_{kj}/2\theta) \right\} + \frac{N}{2} \sum_{l}' \tilde{\varphi}(l) \tag{2.4.23}$$

$$E = \sum_{kj}' \frac{\omega_{kj}}{4} \coth \frac{\omega_{kj}}{2\theta} + \frac{N}{2} \sum_{l}' \tilde{\varphi}(l) \tag{2.4.24}$$

ahol $v = V/N$.

E példa esetében is láthatjuk tehát, hogy a kristály tulajdonságainak a meghatározására pszeudoharmonikus közelítésben egy self-consistens egyenletrendszert nyerünk, amely egyenletrendszerhez a (2.4.19)—(2.4.22) egyenletek tartoznak. Megoldva ezt az egyenletrendszert, kiszámíthatjuk a kristály renormált rezgési frekvenciáját és egyensúlyi paramétereit, mint a hőmérséklet függvényét, mindezek ismeretében a (2.4.23) és (2.4.24) formulák segítségével ki tudjuk számítani a kristály szabadenergiáját és belső energiáját. A felsorolt mennyiségek ismeretében viszont a statisztikus mechanika, illetve a termodinamika általánosságban levezetett, jól ismert összefüggései felhasználásával számos, a kristály dinamikai, termikus és rugalmas tulajdonságát leíró mennyiséget tudunk kiszámítani.

Az általunk bevezetett pszeudoharmonikus közelítéssel ekvivalens self-consistens fonon közelítést felhasználva többen is foglalkoztak a kvantumkristályok, illetve a nemesgáz kristályok tulajdonságait jellemző mennyiségek kiszámításával [58]—[62], [64], [67], [109]. Jóllehet a fenti dolgozatokban a nemesgáz kristályok tulajdonságait jellemző mennyiségeket széles hőmérsékleti határok között volt lehetőség kiszámítani, a kapott eredmények a kísérleti adatokkal nem elég jól egyeznek meg. Ennek

oka eléggé kézenfekvő. A pszeudoharmonikus közelítés ugyanis, mint láttuk, nem veszi számításba az anharmonikus kölcsönhatás minden járulékát, s így például a kölcsönhatás páratlan rendű tagjainak a járulékai nem szerepelnek az elemi gerjesztések energiájának renormálásánál (2.4.7), ill. (2.4.19) és a szabadenergia, valamint a belső energia (2.4.14), (2.4.15), (2.4.23), (2.4.24) kifejezéseiben. Mint a továbbiakban látni fogjuk, az anharmonikus kölcsönhatás páratlan rendű tagjai a fent említett kifejezésekben ugyanolyan nagyságrendű járulékot adnak második közelítésben, mint amilyen nagyságrendű járulékot adnak a páros rendű tagok első közelítésben. Ezt az állításunkat a perturbáció-számítás szokásos módszereivel elvégzett számítások eredményei is igazolják. Az anharmonikus kölcsönhatás páratlan rendű tagjainak a figyelembevétele lényegesen jobbá teszi az elméleti eredményeknek a kísérleti adatokkal való megegyezését, mint azt a [105] és [107] dolgozatokból láthatjuk.

Mielőtt a pszeudoharmonikus közelítés tárgyalását befejezzük, vizsgáljuk még meg a (2.4.20) self-consistens potenciál fizikai jelentését. A párkölcsönhatás potenciáljának a Fourier-transzformáltját

$$\varphi(\vec{R}_l - \vec{R}_m) = \sum_q \varphi(\vec{q}) e^{i\vec{q}(\vec{R}_l - \vec{R}_m)}$$
$$\varphi(\vec{q}) = \frac{1}{V}\int d^3R\varphi(\vec{R}) e^{-i\vec{q}\vec{R}} \tag{2.4.25}$$

alakban írhatjuk fel. Behelyettesítve (2.4.25)-t a self-consistens potenciál (2.4.20) kifejezésébe és elvégezve a $\vec{q}$ szerinti integrálást [64], [109] a

$$\tilde{\varphi}(\vec{l} - \vec{m}) =$$
$$= \sum_q{}' \varphi(\vec{q}) \exp\left\{-\tfrac{1}{2}\langle[\vec{q}(\vec{u}_l - \vec{u}_m)]^2\rangle\right\} e^{i\vec{q}(\vec{l}-\vec{m})} =$$
$$= \{(2\pi)^3 \operatorname{Det}|D^{\alpha\beta}_{lm}|\}^{-1/2} \int d^3R\varphi(\vec{l} - \vec{m} + \vec{R}) \exp\left\{-\tfrac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}{}' R_\alpha (D^{\alpha\beta}_{lm})^{-1} R_\beta\right\} \tag{2.4.26}$$

kifejezést nyerjük, amelyből könnyen leolvashatjuk a self-consistens potenciál fizikai jelentését. A potenciál pszeudoharmonikus renormálása, mint azt leolvashatjuk, azt jelenti, hogy a kiindulási potenciált az atomoknak az adott 0 hőmérséklethez tartozó egyensúlyi helyzetükből történő viszonylagos elmozdulásának a tartományára Gauss-eloszlás szerint átlagoljuk. Az átlagérték-képzés következtében a self-consistens potenciál a távolságnak simább függvénye, mint a kölcsönhatási potenciál, a potenciálgödör mélysége kisebb, mint amilyen a kiindulási potenciál mélysége volt, és a potenciálfüggvény minimuma a koordináta-rendszer kezdőpontjától a nagyobb távolságok irányába tolódik el. Mindennek következtében, ha a hőmérséklet elég magas, illetve ha a nullponti rezgések energiája elég nagy, amikor is a $D^{\alpha\beta}_{lm}$ korrelációs függvények már nem eléggé kis mennyiségek, a self-consistens potenciál alakja már lényegesen különbözhet a kiindulási potenciál alakjától, a potenciál anharmonikus voltából eredő effektusok egyre lényegesebbé válhatnak, vagyis a kristály tulajdonságai lényegesen különbözhetnek a kristály harmonikus közelítésben számított tulajdonságaitól.

Illusztrációképpen vizsgáljuk meg a self-consistens potenciál viselkedését egydimenziós esetben. Az atomok közötti pár kölcsönhatás potenciálját egy modellpotenciállal, a Morse-potenciállal írjuk le

$$\varphi(r) = \epsilon \left\{ e^{-2ar_0\left(\frac{r}{r_0}-1\right)} - 2e^{-ar_0\left(\frac{r}{r_0}-1\right)} \right\}, \tag{2.4.27}$$

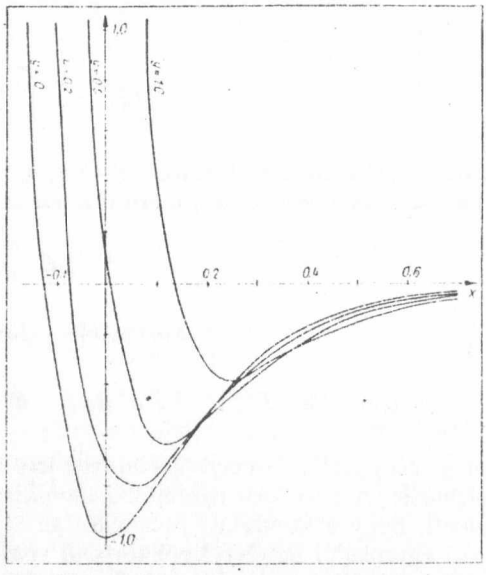
ahol ϵ a potenciálgödör mélysége az $r=r_0$ helyen. A $D_{lm}^{\alpha\beta}$ korrelációs függvényt egydimenziós esetben a közvetlenül szomszédos atomok párkölcsönhatását feltételezve

$$D_{lm}^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}\langle (u_l - u_{l+1})^2 \rangle \equiv \delta_{\alpha\beta}\overline{u^2(l)} \tag{2.4.28}$$

alakban írhatjuk fel. Felhasználva a (2.4.20) és (2.4.27) kifejezéseket, a self-consistens potenciál (2.4.28) figyelembevételével ez esetben

$$\tilde{\varphi}(x) = \epsilon \{ e^{-2ar_0 x} e^{2y} - 2e^{-ar_0 x} e^{y/2} \} \tag{2.4.29}$$

alakban írhatjuk fel, ahol $y = a^2\overline{u^2(l)}$ és $x = (r/r_0) - 1$. A 2.3 ábrán a $\tilde{\varphi}(x)/\epsilon$ self-consistens potenciált ábrázoltuk y néhány értéke mellett. Megjegyezzük, hogy a Morse-potenciál $ar_0 = 6$ paraméter-megválasztás esetén az $|r - r_0| \ll r_0$ tartományban kevéssé különbözik a realisztikusabb Lennard—Jones (12—6) kölcsönhatási potenciáltól [69], ezért ábránkon is ezt a paraméter-megválasztást alkalmaztuk.



2.3 ábra. A self-consistens potenciál $\tilde{\varphi}(x)/\epsilon\,(x = r/r_0 - 1)$

A self-consistens potenciál (2.4.29) kifejezésében a szomszédos atomok viszonylagos elmozdulásának négyzetes középértéke szerepel: $\overline{u^2(l)} = \langle (u_l - u_{l+1})^2 \rangle$ és nem az atom elmozdulása négyzetének az átlagértéke $\langle u_l^2 \rangle$, mint azt több dolgozatban korábban bevezették [49], [52]—[54]. Megjegyezzük, hogy ez utóbbi mennyiség, mint azt dolgozatunk 1. fejezetében láttuk, egydimenziós esetben még a $T = 0\,^\circ\mathrm{K}$ hőmérsékleten is divergens, ellentétben az általunk használt $\overline{u^2(l)}$ mennyiséggel, amely egydimenziós esetben és véges hőmérsékleteken is véges mennyiség.

Jóllehet a pszeudoharmonikus közelítés nem biztosítja a kristály tulajdonságainak megfelelő leírását a kristály létezésének teljes hőmérsékleti tartományban, ez a közelítés mégis igen alkalmas kiindulási közelítésnek bizonyult az anharmonikus kristályok elméletében, és további számításaink során ezt a közelítést mint kiindulási közelítést fogjuk alkalmazni.

Megjegyezzük azonban, hogy a kristály tulajdonságait bizonyos értelemben kvalitatíve eléggé tükrözi a pszeudoharmonikus közelítés is, a számítások viszont a

pszeudoharmonikus közelítés alkalmazása esetén lényegesen egyszerűbbek és jobban áttekinthetők, mint a self-consistens fononok csillapodásának számításba vétele esetében. Az anharmonikus lineáris lánc tulajdonságait ezért pszeudoharmonikus közelítésben fogjuk tárgyalni. Megjegyezzük, hogy az instabilitás jelensége a pszeudoharmonikus közelítésben éppen úgy fellép és jellege ugyanolyan, mint a self-consistens elméletnek a fononok csillapodását is figyelembe vevő közelítéseiben. Az anharmonikus lineáris lánc tulajdonságait pszeudoharmonikus közelítésben korábban a [79], [85]—[88] dolgozatokban tárgyaltuk, a lapcentrált köbös ráccsal rendelkező kristály tulajdonságainak a vizsgálatával pszeudoharmonikus közelítésben a [75], [78]—[79] dolgozatok foglalkoznak.

2.5. *Az anharmonikus kristály self-consistens elmélete*

Az eddigiekben megmutattuk, hogy az anharmonikus kristályok tulajdonságait jellemző mennyiségeket ki tudjuk fejezni a megfelelően megválasztott termodinamikai Green-függvények felhasználásával. Ezután kiszámítottuk a termodinamikai Green-függvényeket a self-consistens elmélet legegyszerűbb közelítésében, a pszeudoharmonikus közelítésben, amelyben a self-consistens fononok csillapodását nem veszszük figyelembe és formulákat vezettünk le e közelítésben a kristály tulajdonságait leíró mennyiségek vonatkozásában. Most megfogalmazzuk az anharmonikus kristályok self-consistens elméletét legalacsonyabb rendben figyelembe véve a self-consistens fononok csillapodására vezető rugalmatlan szórási folyamatokat.

Az anharmonikus kristályoknak a self-consistens fononok rugalmatlan szórását is számításba vevő self-consistens elmélete kidolgozásakor célszerű a (2.2.4) egyenlőséggel bevezetett

$$G_{kk'}(t-t') = \langle\langle A_{kj}(t); A^{+}_{kj'}(t')\rangle\rangle \tag{2.5.1}$$

két időpontos retardált termodinamikai Green-függvényekből kiindulni. Az (2.5.1) definiáló egyenlőség felírásánál a kristály transzlációs szimmetriáját figyelembe vettük, ezért $\vec{k}=\vec{k}'$. A (2.5.1) Green-függvény mozgásegyenlete felírásához elő kell állítani a (2.1.11) egyenlettel definiált $A_k(t)$ és $B_k(t)$ Heisenberg-operátoroknak a (2.1.1) Hamilton-operátorral képzett mozgásegyenletét. A keresett mozgásegyenleteket (2.1.2) és (2.1.13) felhasználásával

$$i\frac{\partial}{\partial t}A_k(t) = \omega_k B_k(t) \tag{2.5.2}$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}B_k(t) = 2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\sum_{k_1\dots k_n}{}' V_{n+1}(-k,k_1\dots k_n)A_{k_1}\dots A_{k_n}+[B_k;H_1] \tag{2.5.3}$$

alakban írhatjuk fel, ahol a $V_n(k_1,\dots,k_n)$ függvényt a (2.1.14) egyenlet definiálja.

A (2.5.1) Green-függvényt kétszer differenciálva a t idő szerint és figyelembe véve a (2.5.2) és (2.5.3) mozgásegyenleteket, a (2.5.1) Green-függvény mozgásegyenletét

$$-\frac{\partial^2}{\partial t^2}G_{kk'}(t-t') = \delta_{jj'}2\omega_k\delta(t-t')+$$

$$+2\omega_k\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\sum_{k_1\dots k_n}{}' V_{n+1}(-k,k_1\dots k_n)\langle\langle A_{k_1}\dots A_{k_n};A^{+}_{k'}(t')\rangle\rangle \tag{2.5.4}$$

alakban nyerjük eredményül. Megjegyezzük, hogy a H_1 Hamilton-operátor a Green-függvény (2.5.4) mozgásegyenletéhez nem ad járulékot.

A kapott (2.5.4) mozgásegyenlet jobb oldalán az $\langle\langle A_{k_1}, \ldots, A_{k_n}; A_{k'}^+, (t')\rangle\rangle$ n-fonon Green-függvény áll, ahol n a fononok száma: $n=1, 2, \ldots$, mint láthatjuk n a végtelenhez tart. A Green-függvénytechnikában általánosan használt eljárásnak megfelelően a (2.5.4) egyenlet megoldására a szétkapcsolás módszerét alkalmazzuk. Dolgozatunkban az n-fonon Green-függvényt közelítőleg az egy-fonon és két-fonon Green-függvény felhasználására korlátozódva

$$\langle\langle A_1 \ldots A_{k_n}; A_{k'}^+(t')\rangle\rangle \approx \sum_{i=1}^{n} \langle\langle A_{k_i}; A_{k'}^+(t')\rangle\rangle \left\langle \prod_{j\neq i}^{n} A_{k_j} \right\rangle +$$

$$+ \sum_{i\neq j}^{n} \langle\langle A_{k_i} A_{k_j}; A_{k'}^+(t')\rangle\rangle \left\langle \prod_{l\neq i,j}^{n} A_{k_l} \right\rangle . \tag{2.5.5}$$

alakban állítjuk elő. Így számításainkban csak a self-consistens fononok csillapodására legalacsonyabb rendben vezető három-fononos rugalmatlan szórási folyamatokat vesszük figyelembe. *Plakida* [90] dolgozatában megmutatta, hogy a tárgyalt self-consistens elmélet általánosabban is megfogalmazható és a háromnál több fononnal kapcsolatos rugalmatlan szórási folyamatokat is figyelembe lehet venni. A [90] dolgozat eredményeit a Függelékben foglaljuk röviden össze.

A (2.5.5) szétkapcsolással meghatározott közelítésben az (2.5.4) egyenlet Fourier-transzformáltját

$$\omega^2 G_{kk'}(\omega) = 2\omega_k \delta_{kk'} + 2\omega_k \sum_{k_1}' \tilde{V}_2(-k, k_1) G_{k_1 k'}(\omega) +$$

$$+ \omega_k \sum_{pp'}' \tilde{V}_3(-k, p, p') \langle\langle A_p A_{p'} | A_{k'}^+ \rangle\rangle_\omega \tag{2.5.6}$$

alakban írhatjuk fel, ahol a $\tilde{V}_2$ és $\tilde{V}_3$ függvényeket (2.1.14) figyelembevételével a

$$\tilde{V}_2(-k, k') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{k_1 \ldots k_n}' V_{n+2}(-k, k', k_1 \ldots k_n) \langle A_{k_1} \ldots A_{k_n} \rangle =$$

$$= \frac{\Delta(\vec{k} - \vec{k}')}{MN} \sum_{l,m}' e^{i\vec{k}(\vec{l}-\vec{m})} \frac{(\vec{e}_k \vec{\nabla}_l)(\vec{e}_{k'} \vec{\nabla}_m)}{(2\omega_k 2\omega_{k'})^{1/2}} \langle U \rangle \tag{2.5.7}$$

és

$$\tilde{V}_3(k, p, p') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{k_1 \ldots k_n}' V_{n+3}(k, p, p', k_1 \ldots k_n) \langle A_{k_1} \ldots A_{k_n} \rangle =$$

$$= \frac{\Delta(\vec{k} + \vec{p} + \vec{p}')}{(MN)^{3/2}} \sum_{l,m,t}' e^{i\vec{k}\vec{l} + i\vec{p}\vec{m} + i\vec{p}'\vec{t}} \frac{(\vec{e}_k \vec{\nabla}_l)(\vec{e}_p \vec{\nabla}_m)(\vec{e}_{p'} \vec{\nabla}_t)}{(2\omega_k 2\omega_p 2\omega_{p'})^{1/2}} \langle U \rangle \tag{2.5.8}$$

kifejezések határozzák meg. A (2.5.7) és (2.5.8) kifejezésekben szereplő $\langle U \rangle$ mennyiség a kristály átlagos potenciális energiája, amelyet a

$$\langle U \rangle = \langle U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{k_1, \ldots, k_n}' V_n(k_1 \ldots k_n) \langle A_{k_1} \ldots A_{k_n} \rangle \tag{2.5.9}$$

alakban írhatunk fel.

Könnyen beláthatjuk, hogy a (2.5.6) egyenletben a $\tilde{V}_2$ függvényt tartalmazó tag a fononok energiáját a pszeudoharmonikus közelítésben határozza meg, míg a $\tilde{V}_3$ függvényt tartalmazó tag a fononoknak a három-fononos rugalmatlan szórási folyamatokból eredő csillapodását írja le a self-consistens tér közelítésben. Miután a (2.5.5) szétkapcsolás a háromnál több fonon rugalmatlan szórásával kapcsolatos folyamatokat nem tartalmazza, természetesen a csillapodás kifejezésében sem jelenhetnek meg azok járulékai. Jogosnak tekinthető az a feltevés, hogy a magasabb rendű rugalmatlan szórási folyamatok kisebb járulékot adnak a fononok csillapodásához, mint a három fononos rugalmatlan szórási folyamatok.

A (2.5.6) egyenletben szereplő ω_k frekvenciák és $\check{e}_k$ polarizációs vektorok egyelőre meghatározatlanok. E mennyiségeket a pszeudoharmonikus közelítésben fogjuk kiszámítani, amikor is meghatározásukra a (2.4.5) és (2.4.7) egyenleteknek megfelelően az

$$\omega_{kj}^2 e_{kj}^{\alpha} = \frac{1}{MN} \sum_{l,m,\beta} e_{kj}^{\beta} e^{ik(l-m)} \nabla_l^{\alpha} \nabla_m^{\beta} \langle U \rangle \tag{2.5.10}$$

egyenletet írhatjuk fel. Ekkor azonban fennáll a

$$2\omega_k \tilde{V}_2(-k, k') = \omega_k^2 \delta_{kk'} \tag{2.5.11}$$

összefüggés, és így a (2.5.6) egyenlet

$$(\omega^2 - \omega_k^2) G_{kk'}(\omega) = 2\omega_k \delta_{kk'} + \omega_k \sum_{p,p'} \tilde{V}_3(-k, p, p') G^{(1)}_{pp',k'}(\omega) \tag{2.5.12}$$

alakban írható fel, ahol a két-fonon Green-függvényre bevezettük a

$$G^{(1)}_{pp',k'}(t-t') = \langle\langle A_p(t) A_{p'}(t); A_{k'}^{+}(t') \rangle\rangle \tag{2.5.13}$$

jelölést. A (2.5.13) két-fonon Green-függvény szoros kapcsolatban áll a

$$G^{(2)}_{pp',k'}(t-t') = \langle\langle B_p(t) A_{p'}(t); A_{k'}^{+}(t') \rangle\rangle \tag{2.5.14}$$

és a

$$G^{(3)}_{pp',k'}(t-t') = \langle\langle B_p(t) B_{p'}(t); A_{k'}^{+}(t') \rangle\rangle \tag{2.5.15}$$

két-fonon Green-függvényekkel, ezért e három két-fonon Green-függvény mozgásegyenletét együttesen kell felírni. Differenciálva a (2.5.13)–(2.5.14) két-fonon Green-függvényeket a t időargumentum szerint, egy egyenletrendszert kapunk, amelynek a jobb oldalán három-fonon és további, magasabb rendű Green-függvények is fellépnek. Itt újra a szétkapcsolás módszerét alkalmazzuk, hasonlóan mint a (2.5.4) egyenlet megoldásakor:

$$\langle\langle C_p A_{k_1} \dots A_{k_n}; A_{k'}^{+} \rangle\rangle \approx \sum_{i=1}^{n} \langle\langle C_p A_{k_i}; A_{k'}^{+} \rangle\rangle \left\langle \prod_{j \neq i}^{n} A_{k_j} \right\rangle +$$

$$+ \sum_{i=1}^{n} \langle\langle A_{k_i}; A_{k'}^{+} \rangle\rangle \sum_{j \neq i}^{n} \langle C_p A_{k_j} \rangle \left\langle \prod_{l \neq i,j} A_{k_l} \right\rangle \tag{2.5.16}$$

ahol a C_p operátor az A_p, illetve a B_p operátorral egyenlő. Megjegyezzük, hogy a (2.5.16) egyenlőség második sorában további szétkapcsolást alkalmaztunk a C_p operátort tartalmazó korrelációs függvények vonatkozásában. Az alkalmazott szétkapcsolási eljárások lehetővé teszik, hogy a (2.5.1) Green-függvény tömegoperátorát

a három-fonon szórási folyamatok figyelembevételével számítsuk ki, a (2.5.16) szétkapcsolás első tagjának a figyelembevétele azonban lehetővé teszi, hogy a fononok frekvenciáját pszeudoharmonikus közelítésben számítsuk ki.

Dolgozatunkban tehát kiindulási közelítésül a pszeudoharmonikus közelítést használjuk, és a Green-függvény tömegoperátorát a három-fonon szórási folyamatok figyelembevételével számítjuk ki. Megjegyezzük, hogy ezt az utat követtük a [72] és [73] dolgozatainkban is, míg a [71] dolgozatban a (2.5.16) szétkapcsolás első tagját nem vettük számításba, és kiindulási közelítésül a harmonikus közelítést választottuk. A pszeudoharmonikus közelítés kiindulási közelítésként való megválasztása indokolt és következetes eljárás, egyben a számítások lényeges egyszerűsödésére is vezet, ezért a [71] dolgozat kivételével később már mindenütt ezt a megválasztást alkalmaztuk.

A (2.5.13)—(2.5.15) Green-függvények Fourier-transzformáltjaira vonatkozó egyenleteket (2.5.7), (2.5.8), (2.5.11) és (2.5.16) figyelembevételével

$$\begin{aligned}
\omega G^{(1)}_{pp',k'}(\omega) &= \omega_p G^{(2)}_{pp',k'}(\omega) + \omega_{p'} G^{(2)}_{p'p,k'}(\omega) \\
\omega G^{(2)}_{pp',k'}(\omega) &= \omega_{p'} G^{(3)}_{pp',k'}(\omega) + \omega_p G^{(1)}_{pp',k'}(\omega) + \\
&+ \langle A^+_p A_p \rangle 2 \sum_{p_1}{}' \tilde{V}_3(-p, -p', p_1) G_{p_1 k'}(\omega) \\
\omega G^{(3)}_{pp',k'}(\omega) &= \omega_p G^{(2)}_{p'p,k'}(\omega) + \omega_{p'} G^{(2)}_{pp',k'}(\omega) + \\
&+ \{\langle A^+_{p'} B_{p'} \rangle + \langle B_p A^+_p \rangle\} 2 \sum_{p_1}{}' \tilde{V}_3(-p, p', p_1) G_{p_1 k'}(\omega)
\end{aligned} \tag{2.5.17}$$

alakban írhatjuk fel. Megjegyezzük, hogy a (2.5.17) egyenletrendszer csupán abban különbözik a [71] dolgozatban nyert analóg egyenletrendszertől, hogy a (2.5.17) egyenletrendszerben az ω_p frekvenciák a fononok pszeudoharmonikus közelítésben számított frekvenciái, és nem a harmonikus közelítésben számított fonon frekvenciák, mint a [71] dolgozatban.

A (2.5.17) egyenletrendszer megoldását

$$G^{(1)}_{pp',k'}(\omega) = 2F(p, p', \omega) \sum_{p_1}{}' \tilde{V}_3(-p, -p', p_1) G_{p_1 k'}(\omega) \tag{2.5.18}$$

alakban írhatjuk fel, ahol

$$F(p, p', \omega) = \frac{N_p + N_{p'}}{2} \frac{\omega_p + \omega_{p'}}{\omega^2 - (\omega_p + \omega_{p'})^2} - \frac{N_p - N_{p'}}{2} \frac{\omega_p - \omega_{p'}}{\omega^2 - (\omega_p - \omega_{p'})^2} \tag{2.5.19}$$

és $N_p = \langle A^+_p A_p \rangle$. Megjegyezzük, hogy a (2.2.38) összegszabály következtében $\tilde{N}_p = \langle A^+_p B_p \rangle = -1$ és így ezeket a korrelációs függvényeket tartalmazó tag $\tilde{N}_p + \tilde{N}_{p'} + 2 = 0$.

A (2.5.12) egyenletet tehát (2.5.19) felhasználásával

$$\begin{aligned}
(\omega^2 - \omega_k^2) G_{kk'}(\omega) &= 2\omega_k \delta_{kk'} + \\
&+ 2\omega_k \sum_{p, p', k_1}{}' F(p, p', \omega) \tilde{V}_3(-k, p, p') \tilde{V}_3(-p, -p', k_1) G_{k_1 k'}(\omega)
\end{aligned} \tag{2.5.20}$$

alakban írhatjuk fel, amelyet, bevezetve a $\Pi_{kk_1}(\omega)$ tömegoperátort a

$$\Pi_{kk_1}(\omega) = \sum_{pp'}{}' \tilde{V}_3(-k, p, p') \tilde{V}_3(-p, -p', k_1) F(p, p', \omega) \tag{2.5.21}$$

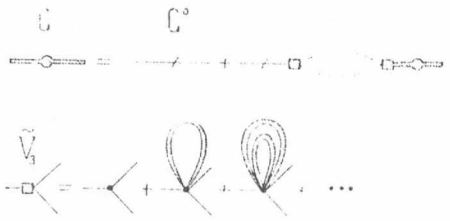
kifejezéssel, Dyson-egyenlet alakjában is felírhatunk

$$G_{kk'}(\omega) = G_k^0(\omega)\delta_{kk'} + G_k^0(\omega) \sum_{k_1}' \Pi_{kk_1}(\omega) G_{k_1 k'}(\omega) \tag{2.5.22}$$

ahol a

$$G_k^0(\omega) = \frac{2\omega_k}{\omega^2 - \omega_k^2} \tag{2.5.23}$$

Green-függvény a pszeudoharmonikus közelítésben meghatározott Green-függvény. A tömegoperátor kifejezésében szereplő $\tilde{V}_3$ függvény kiszámításánál az átlagos potenciális energiát elegendő pszeudoharmonikus közelítésben számításba venni, ekkor (2.3.26) és (2.5.8) figyelembevételével mondhatjuk, hogy a tömegoperátor csak a párkorrelációs függvényeknek a függvénye, amelyeket viszont a (2.5.22) egyenletből meghatározható egy-fonon Green-függvények segítségével kiszámíthatunk. Ezt a közelítést alkalmazva a (2.5.22) egyenlet valóban zárttá vált.



2.4 ábra. Az egy-fonon Green-függvény egyenletének sematikus ábrázolása az effektív köbös közelítésben

A 2.4 ábrán az egy-fonon Green-függvény (2.5.22) egyenletét ábrázoltuk sematikusan. Az ábra felső sorában fekete négyzettel ábrázolt $\tilde{V}_3$ renormált vertex függvényt a fent megfogalmazott közelítésben, amelyet effektív köbös közelítésnek nevezünk, az ábra második sorában ábrázoltuk sematikusan. A párkorrelációs függvények vastag vonalú ábrázolása azt kívánja szemléltetni, hogy a párkorrelációs függvényeket a $G_{kk'}(\omega)$ Green-függvény felhasználásával és nem a $G_k^0(\omega)$ pszeudoharmonikus Green-függvény felhasználásával számítjuk ki. Megjegyezzük, hogy ebben különbözik elméletünk a [99]—[101] dolgozatokban kifejtett elmélettől, ahol ugyanis a párkorrelációs függvényeket a $G_k^0(\omega)$ Green-függvény segítségével számítják ki. Az általunk alkalmazott eljárás a self-consistens tárgyalásmódot következetesebben biztosítja.

A (2.5.22) egyenlet megoldását

$$G_{kk}(\omega) = G_{kj}(\omega) = \frac{2\omega_{kj}}{\omega^2 - \omega_{kj}^2 - 2\omega_{kj}\Pi_{kj}(\omega)} \tag{2.5.24}$$

alakban írhatjuk fel, ahol a $\Pi_{kj}(\omega)$ tömegoperátort a

$$\Pi_k(\omega) = \sum_{p,p'}' |\tilde{V}_3(-k, p, p')|^2 F(p, p', \omega) \tag{2.5.25}$$

kifejezés adja meg. Megjegyezzük, hogy az általunk tárgyalt problémák vizsgálata esetében a $\Pi_{kk_1}(\omega)$ tömegoperátor diagonális és így (2.5.24) formulára jutunk. Az optikai jelenségek vizsgálatánál például, amellyel azonban dolgozatunk nem foglalkozik, a tömegoperátor nem diagonális és így a (2.5.22) egyenlet megoldása bonyolultabb alakban írható csak fel [149]—[151].

A (2.5.25) tömegoperátor kifejezésében szereplő párkorrelációs függvényeket a (2.5.24) egy-fonon Green-függvény felhasználásával

$$N_k = \langle A_k^+ A_k \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega (e^{\omega/\theta} - 1)^{-1} [-\operatorname{Im} G_k(\omega + i\delta)] =$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \coth(\omega/2\theta) [-\operatorname{Im} G_k(\omega + i\delta)] \tag{2.5.26}$$

alakban írhatjuk fel.

A (2.5.24) Green-függvény pólusai határozzák meg az elemi gerjesztések, a self-consistens fononok frekvenciaspektrumát

$$\in_{kj} = \omega_{kj} + \operatorname{Re} \Pi_{kj}(\in_{kj}) \tag{2.5.27}$$

A (2.5.25) tömegoperátor képzetes része a fononok csillapodását adja meg, vagyis a félérték-szélességet

$$\Gamma_{kj}(\in_{kj}) = -\operatorname{Im} \Pi_{kj}(\in_{kj} + i\delta) \tag{2.5.28}$$

Így a kristályrács rezgéseinek frekvencia-eloszlási függvényét adott $\vec{k}$ kváziimpulzus mellett a

$$g_{kj}(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega_{kj}} \operatorname{Im} G_{kj}(\omega + i\delta) = \frac{1}{\pi} \frac{2\omega_{kj} \Gamma_{kj}(\omega)}{[\omega^2 - \in_{kj}^2]^2 + [2\omega_{kj} \Gamma_{kj}(\omega)]^2} \tag{2.5.29}$$

kifejezés határozza meg, amelyből leolvashatjuk, hogy e függvénynek véges szélességű maximuma van ellentétben a pszeudoharmonikus közelítéssel, amikor is ez a maximum, mint azt a (2.5.23) Green-függvényből is leolvashatjuk, δ-függvény alakúnak adódik. Az eloszlás-függvény maximumának a helye és szélessége meghatározza a fononok frekvenciáját és reciprok élettartamát a $\{\vec{k}j\}$ mennyiségek függvényében. Mint már hivatkoztunk rá, a koherens rugalmatlan neutronszórási kísérletekkel meghatározható a fononok frekvenciája és reciprok élettartama. Megjegyezzük, hogy a tárgyalt közelítésben elvégzett numerikus számítások eredményei [100], [101] a neon és argon kristályok esetében jól megegyeznek a kísérleti adatokkal.

A kristály egyensúlyi paramétereit a kristály (2.3.35) állapotegyenlete határozza meg. Az állapotegyenletben a kristály potenciális energiájának az átlagos értékét a pszeudoharmonikus közelítésben számíthatjuk ki, vagyis az állapotegyenletet közelítőleg

$$P = -\frac{1}{3V} \sum_{l,\alpha} l_\alpha \nabla_l^\alpha \tilde{U}(\vec{l}_1, \ldots, \vec{l}_N) \tag{2.5.30}$$

alakban írhatjuk fel, ahol az $\tilde{U}(\vec{l}_1, \ldots, \vec{l}_N)$ függvényt a (2.3.26) összefüggéssel határoztuk meg.

A kristály termodinamikai jellemzőit a szabadenergia, illetve a belső energia kifejezéseinek a felhasználásával számíthatjuk ki. Felírjuk ezeket a mennyiségeket is

az effektív köbös közelítésben. A belső energia (2.3.28) kifejezését esetünkben célszerű

$$E = \langle H \rangle = U_0(\hat{l}_1, \ldots, \hat{l}_N) + \tilde{U}(\hat{l}_1, \ldots, \hat{l}_N) +$$

$$+ \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega \coth(\omega/2\theta) \sum_k \frac{\omega^2}{4\omega_k} [-\operatorname{Im} G_k(\omega + i\delta)] + 2\tilde{F}_3(\theta) \tag{2.5.31}$$

alakban felírni, ahol bevezettük az $\tilde{F}_3(\theta)$ függvényt, amelyet az

$$\tilde{F}_3(\theta) = \frac{1}{12} \sum_k' \omega_k \{\langle B_k^+ B_k \rangle - \langle A_k^+ A_k \rangle\} =$$

$$= \frac{1}{6\pi} \int_0^\infty d\omega \coth(\omega/2\theta) \sum_k' \frac{\omega^2 - \omega_k^2}{2\omega_k} [-\operatorname{Im} G_k(\omega + i\delta)] =$$

$$= \frac{1}{6\pi} \int_0^\infty d\omega \coth(\omega/2\theta) \sum_k' \{-\operatorname{Re} \Pi_k(\omega) \operatorname{Im} G_k(\omega + i\delta) - \operatorname{Im} \Pi_k(\omega + i\delta) \operatorname{Re} G_k(\omega)\} \tag{2.5.32}$$

összefüggéssel határoztunk meg. *Plakida* kimutatta [91], hogy az $\tilde{F}_3(\theta)$ függvény az effektív köbös közelítés járuléka a szabadenergia kifejezéséhez. A (2.5.32) kifejezésben a $G_k(\omega) \approx G_k^0(\omega)$ közelítést alkalmazva és figyelembe véve a $\Pi_k(\omega)$ tömegoperátor explicit alakját, az $\tilde{F}_3(\theta)$ függvényt

$$\tilde{F}_3(\theta) = -\frac{1}{6} \sum_{k,p,p'} |\tilde{V}_3(k, p, p')|^2 \left\{ \frac{(1 + n_p)(1 + n_{p'})(1 + n_k) - n_p n_{p'} n_k}{\omega_p + \omega_{p'} + \omega_k} + \right.$$

$$\left. + \frac{n_k(1 + n_p + n_{p'}) - n_p n_{p'}}{\omega_p + \omega_{p'} - \omega_k} \right\} \tag{2.5.33}$$

alakban is felírhatjuk, ahol az

$$N_p = \langle A_p^+ A_p \rangle = \coth(\omega_p/2\theta) = 2n_p + 1 \tag{2.5.34}$$

összefüggés alapján bevezettük az n_p mennyiségeket, amelyeket a

$$n_p = [\exp(\omega_p/\theta) - 1]^{-1} \tag{2.5.35}$$

egyenlőséggel is definiálhatunk. Megjegyezzük, hogy a (2.5.33) kifejezés megegyezik a perturbáció-számítás felhasználásával előállított analóg kifejezéssel [140]–[142], ha (2.5.33)-ban nem vesszük figyelembe a pszeudoharmonikus renormálást. (Lásd evvel kapcsolatban a [99], [100] dolgozatokat is.)

A vizsgált közelítésben most már könnyen felírhatjuk (2.4.14) figyelembevételével a szabadenergia kifejezését

$$F = F_{ps} + \tilde{F}_3(\theta) = \theta \sum_{kj} \ln \sinh(\omega_{kj}/2\theta) +$$

$$+ \tilde{U}(\hat{l}_1, \ldots, \hat{l}_N) - \tfrac{1}{4} \sum_{kj} \omega_{kj} \coth(\omega_{kj}/2\theta) + \tilde{F}_3(\theta) \tag{2.5.36}$$

alakban.

Foglaljuk most össze eredményeinket. Az effektív köbös közelítésben felírtuk a (2.5.10), (2.5.24)—(2.5.26), (2.5.30) egyenletekből álló self-consistens egyenletrendszert. Az egyenletrendszer megoldásai a megadott külső feltételek mellett (θ, P, illetve θ, V) egyértelműen meghatározzák a kristály dinamikai, termikus és rugalmas tulajdonságait. A megoldások ismeretében ugyanis a (2.5.30) egyenlet felhasználásával ki tudjuk számítani a kristály egyensúlyi paramétereit vagyis a kristály térfogatát, mint a hőmérséklet függvényét állandó nyomás esetében, illetve a fellépő nyomást, mint a hőmérséklet függvényét állandó térfogat esetében; a (2.5.27) és (2.5.28) egyenletek felhasználásával kiszámíthatjuk az elemi gerjesztések, a self-consistens fononok frekvenciáját és félérték-szélességét, a (2.5.31), (2.5.33) és (2.5.36) formulák segítségével pedig a kristály belső energiáját és szabadenergiáját számíthatjuk ki. A kiszámított mennyiségek felhasználásával a statisztikus mechanika, illetve a termodinamika általános összefüggései segítségével számos más mennyiséget (pl. fajhő, hőtágulási együttható, rugalmas állandók stb.) származtathatunk le, vagyis a fentiek alapján az adott közelítésben kiszámíthatjuk a kristály fizikai tulajdonságait jellemző legfontosabb mennyiségeket.

A fentebb felírt self-consistens egyenletrendszert a (2.3.26) self-consistens potenciál — ami nem más, mint a kristály átlagos potenciális energiája a pszeudoharmonikus közelítésben — teszi meghatározottá. A self-consistens potenciál kiszámításához ismernünk kell a kristályrács atomjainak kölcsönhatási potenciálját. A kölcsönhatási potenciál ismeretében a számítások konkrét formában keresztülvihetők, és így a kristály tulajdonságait elméletileg tanulmányozhatjuk.

Evvel a feladattal fogunk részletesen foglalkozni dolgozatunk 4. fejezetében, amikor is a közvetlenül szomszédos atomok centrális párkölcsönhatását feltételezve egy lapcentrált köbös kristályrács tulajdonságainak kiszámítására fogjuk alkalmazni a fentiekben kidolgozott self-consistens elméletet, és e példán bemutatjuk, hogy az elmélet milyen új fizikai eredményekre vezet.

Megjegyezzük, hogy az anharmonikus kristályok self-consistens elméletének egy másik, a fentivel ekvivalens változata alapján numerikusan kiszámították egyrészt a Ne, Ar, Kr és Xe nemesgáz kristályok, másrészt a He^3 és He^4 kvantumkristályok tulajdonságait jellemző mennyiségeket [70], [99]—[108], [110]—[112], [115], [117]. A kísérleti adatok és az elméleti eredmények összehasonlítása alapján megállapíthatjuk, hogy az anharmonikus kristály self-consistens elmélete az effektív köbös közelítésben a kristály tulajdonságainak meglehetősen jó leírását adja a kristály létezésének teljes hőmérsékleti tartományában.

AZ ANHARMONIKUS KRISTÁLYOK SELF-CONSISTENS ELMÉLETE. II.*

SIKLÓS TIVADAR

Egyesített Atomkutató Intézet, Elméleti Fizikai Laboratórium, Dubna;
MTA Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest

3. Az anharmonikus lineáris lánc

Az anharmonikus kristályoknak dolgozatunk második fejezetében kidolgozott self-consistens elméletét ebben a fejezetben egy egyszerű modell: a lineáris lánc tulajdonságainak a vizsgálatára fogjuk alkalmazni. Jóllehet ez a modell meglehetősen távol áll a reális, háromdimenziós kristályoktól, és az e modellre nyert eredményeknek a háromdimenziós esetre való általánosításakor kellő óvatossággal kell eljárnunk [7], mégis érdemes elméletünket először erre a modellre alkalmazni, mert ebben az esetben számításaink lényegesen leegyszerűsödnek, könnyebben áttekinthetők, mint egy, a reálishoz közelebb álló kristálymodell vizsgálata esetében. Megjegyezzük egyben, hogy az anharmonikus lineáris lánc tulajdonságait részletesen tanulmányozták a perturbációszámítás szokásos módszereinek a felhasználásával is [7], [8], [24], [140], [142], így lehetőségünk nyílik az általunk kidolgozott self-consistens elmélet alapján, illetve a perturbációszámítás szokásos módszerei felhasználásával kapott eredmények összehasonlítására.

Az anharmonikus lineáris lánc tulajdonságait először a pszeudoharmonikus közelítésben fogjuk tanulmányozni, ugyanis ez a közelítés, mint láttuk, további egyszerűsítéseket enged meg a számításokban, és így a kidolgozott elmélet alapvető vonásait jobban, áttekinthetőbben feltárja. Éppen ezért a lineáris lánc esetében a pszeudoharmonikus közelítést elég részletesen fogjuk tárgyalni. A lineáris lánc tulajdonságait kétféle külső feltétel megadása mellett fogjuk vizsgálni: az egyik esetben a lineáris lánc hosszát tekintjük rögzítettnek, a másik esetben a lánc végeire alkalmazott nyomást tartjuk állandó értékűnek. Mint azt látni fogjuk, ha az állandó külső nyomást megfelelően kis értékűnek választjuk meg, eredményeinket analitikus alakban is előállíthatjuk.

A pszeudoharmonikus közelítésben elvégzett számítások kifejtése után a lineáris lánc tulajdonságait a self-consistens fononok csillapodására vezető legegyszerűbb három-fonon rugalmatlan szórási folyamatok figyelembevételével fogjuk vizsgálni a fentebb említett két külső feltétel megadása mellett.

* Doktori értekezés. Az I. rész a Magyar Fizikai Folyóirat előző számában jelent meg.

A.

Az anharmonikus lineáris lánc elmélete a pszeudoharmonikus közelítésben

3.1 *A self-consistens egyenletrendszer*

Tekintsünk egy $N+1$ egyfajtájú, M tömegű atomból álló L hosszúságú lineáris láncot. Ha a lineáris láncban csak a közvetlenül szomszédos atomok kölcsönhatását vesszük figyelembe, akkor adiabatikus közelítésben a vizsgált rendszer Hamilton-operátorát

$$\mathscr{H} = H + H_1 = \sum_{n=0}^{N} \frac{P_n^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N} \varphi(R_n - R_{n-1}) + H_1 \tag{3.1.1}$$

alakban írhatjuk fel, ahol P_n és R_n az n-edik atom impulzus-, illetve koordináta-operátora, $\varphi(R_n - R_{n-1})$ a közvetlenül szomszédos atomok közötti kölcsönhatási potenciál adiabatikus közelítésben. A lineáris láncot deformáló külső erők hatását a H_1 Hamilton-operátor írja le, amelyet a lineáris lánc esetében

$$H_1 = P(R_N - R_0) = P \sum_{n=1}^{N} (R_n - R_{n-1}) \tag{3.1.2}$$

alakban írhatunk fel, ahol P a lineáris lánc végeire ható nyomás.

Bevezetjük a szomszédos atomok l egyensúlyi távolságát és a szomszédos atomoknak az egyensúlyi helyzetükből való relatív elmozdulásának operátorait az

$$R_n - R_{n-1} = \langle R_n - R_{n-1} \rangle + u_n - u_{n-1} \equiv l + u_n - u_{n-1} \tag{3.1.3}$$

definiáló egyenlet segítségével, ahol a rendszer egyensúlyi helyzetére vonatkoztatott statisztikai átlagértékképzést az (1.1.4) formulával megadott módon, a (3.1.1) Hamilton-operátorral végezzük el.

Írjuk fel a lineáris lánc állapotegyenletét, amely összefüggést állapít meg a P nyomás és az atomok l egyensúlyi távolsága között. Mint a 2.3. pontban általános esetben láttuk, az állapotegyenletet a legegyszerűbben abból a feltételből kiindulva vezethetjük le, hogy az egyensúlyi állapotban bármelyik atom átlagos gyorsulása zérussal egyenlő, vagyis fennáll az

$$i \frac{\partial}{\partial t} \langle iP_n(t) \rangle = \langle [iP_n, \mathscr{H}] \rangle = 0 \tag{3.1.4}$$

összefüggés, amelyből felhasználva a (3.1.1) és a (3.1.2) kifejezéseket, a lineáris lánc állapotegyenletét

$$P = -\frac{1}{2} \left\langle \frac{\partial}{\partial R_n} \varphi(R_n - R_{n-1}) \right\rangle = -\frac{1}{2} \langle \varphi'(l) \rangle \tag{3.1.5}$$

alakban nyerjük. A (3.1.4) formulában $P_n(t)$ az n-edik atom impulzus-operátorát jelöli Heisenberg-reprezentációban. A

$$\varphi(R) = \sum_q \varphi(q) e^{iqR}; \quad \varphi(q) = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} dR\, \varphi(R) e^{-iqR} \tag{3.1.6}$$

Fourier-transzformáció felhasználásával könnyen bevezethetjük a lineáris lánc Hamilton-operátorának (3.1.1) kifejezésébe az egyensúlyi helyzetből való elmozdulás operátorait. Ebben a reprezentációban a (3.1.1) Hamilton-operátort

$$\mathscr{H} = \sum_n \frac{P_n^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_n \sum_q \varphi(q) e^{iql} e^{iq(u_n - u_{n-1})} + H_1 \tag{3.1.7}$$

alakban írhatjuk fel. Mint látni fogjuk, a pszeudoharmonikus közelítés alkalmazásakor a lineáris lánc Hamilton-operátorának (3.1.7) alakját bizonyul célszerűnek felhasználni számításaink során.

Írjuk most fel a dolgozatunk 2. fejezetében definiált

$$G_{nn'}(t-t') = \langle\langle u_n(t); u_{n'}(t')\rangle\rangle \tag{3.1.8}$$

retardált termodinamikai Green-függvény mozgásegyenletét a lineáris lánc (3.1.7) Hamilton-operátorának felhasználásával:

$$Mi^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} G_{nn'}(t-t') = \delta(t-t')\delta_{nn'} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_q \varphi(q) e^{iql} iq \langle\langle \{e^{iq(u_n - u_{n-1})} - e^{iq(u_{n+1} - u_n)}\}; u_{n'}(t')\rangle\rangle \tag{3.1.9}$$

Mint láthatjuk, a (3.1.9) egyenlet jobb oldalán fellép az

$$\langle\langle e^{iq(u_n - u_{n-1})}; u_{n'}\rangle\rangle = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \langle\langle \{iq(u_n - u_{n-1})\}^s; u_{n'}\rangle\rangle \tag{3.1.10}$$

több-fonon folyamatokat leíró Green-függvény. Alkalmazzuk most dolgozatunk 2.4. pontjában kifejtett pszeudoharmonikus közelítést, vagyis egy olyan szétkapcsolási eljárást a sok-fonon Green-függvények vonatkozásában, amikor azokat közelítőleg csak az egy-fonon Green-függvények felhasználásával állítjuk elő:

$$\langle\langle e^{iq(u_n - u_{n-1})}; u_{n'}\rangle\rangle = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \langle\langle \{iq(u_n - u_{n-1})\}^s; u_{n'}\rangle\rangle \approx$$

$$\approx \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \langle \{iq(u_n - u_{n-1})\}^{s-1} \rangle s \langle\langle iq(u_n - u_{n-1}); u_{n'}\rangle\rangle =$$

$$= \langle e^{iq(u_n - u_{n-1})} \rangle iq \langle\langle (u_n - u_{n-1}); u_{n'}\rangle\rangle \tag{3.1.11}$$

A (3.1.11) előállítás jobb oldalán fellépő korrelációs függvényekre ugyanezt a közelítést kell alkalmaznunk, hogy a (3.1.11) előállítás zárttá váljon. E számítás keresztülviteléhez célszerű bevezetnünk az

$$F(\lambda) = \langle e^{\lambda q(u_n - u_{n-1})} \rangle; \quad F(0) = 1 \tag{3.1.12}$$

függvényt. Differenciáljuk a bevezetett (3.1.12) függvényt a λ paraméter szerint, és alkalmazzuk a (3.1.11) típusú közelítést

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle q(u_n - u_{n-1}) e^{\lambda q(u_n - u_{n-1})} \rangle =$$

$$= \left\langle q(u_n - u_{n-1}) \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(q\lambda)^s}{s!} (u_n - u_{n-1})^s \right\rangle \approx \lambda q^2 \langle (u_n - u_{n-1})^2 \rangle F(\lambda) \tag{3.1.13}$$

A (3.1.13) egyenlőséget integrálva a λ paraméter szerint a $\lambda=0$ és a $\lambda=i$ integrációs határok között az

$$\langle e^{iq(u_n-u_{n-1})}\rangle = e^{-1/2\,q^2\langle(u_n-u_{n-1})^2\rangle} = e^{-1/2\,q^2\bar{u}^2} \tag{3.1.14}$$

kifejezést nyerjük, ahol figyelembe vettük, hogy a szomszédos atomok viszonylagos elmozdulásának négyzetes középértéke nem függ az n indextől

$$\bar{u}^2 = \langle(u_{n+1}-u_n)^2\rangle = \langle(u_n-u_{n-1})^2\rangle. \tag{3.1.15}$$

Vezessük be a (3.1.8) Green-függvény idő szerinti Fourier-transzformáltját

$$G_{nn'}(t-t') = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, e^{-i\omega(t-t')}G_{nn'}(\omega) \tag{3.1.16}$$

formula alapján. Figyelembe véve, hogy ha a határeffektusokat nem vesszük számításba, a $G_{nn'}(\omega)$ Green-függvény csak az $(n-n')$ különbségtől függ, és maguktól az n indexektől nem függ, írhatjuk

$$G_{nn'}(\omega) = \frac{1}{MN}\sum_k e^{ikl(n-n')}G_k(\omega). \tag{3.1.17}$$

Így felhasználva a (3.1.11) és a (3.1.12) kifejezéseket az egy-fonon Green-függvényre az

$$\omega^2 G_k(\omega) = 1 + \frac{1}{2M}\sum_q \varphi(q)e^{iql}(iq)^2 e^{-1/2\,q^2\bar{u}^2}2(1-\cos kl)G_k(\omega) \tag{3.1.18}$$

egyenletet nyerjük a pszeudoharmonikus közelítésben. A (3.1.18) egyenlet megoldását

$$G_k(\omega) = \frac{1}{\omega^2-\omega_\kappa^2} \tag{3.1.19}$$

alakban írhatjuk fel. A (3.1.19) megoldás ugyanolyan alakú, mint a harmonikus közelítésben nyerhető megoldás, azonban a (3.1.19) kifejezésben a frekvencia renormált:

$$\omega_k^2 = \frac{4f(0,l)}{M}\sin^2\frac{kl}{2} = \frac{f(0,l)}{f}\omega_{0k}^2 \equiv \alpha^2\omega_{0k}^2, \tag{3.1.20}$$

ahol ω_{0k} a rácsrezgések harmonikus frekvenciája, f a harmonikus erő-állandó $P=0$ esetében. Érdemes megjegyeznünk, hogy a frekvencia pszeudoharmonikus renormálási tényezője k-tól nem függ. A $f(0,l)$ pszeudoharmonikus erőállandót a (3.1.18) egyenletnek megfelelően

$$f(0,l) = \frac{1}{2}\sum_q \varphi(q)e^{iql}(iq)^2 e^{-1/2\,q^2\bar{u}^2} = \frac{1}{2}\tilde{\varphi}''(l) \tag{3.1.21}$$

alakban írhatjuk fel, ahol bevezettük a self-consistens potenciált a

$$\langle\varphi(R_n-R_{n-1})\rangle \approx \tilde{\varphi}(l) = \sum_q \varphi(q)e^{iql}e^{-1/2\,q^2\bar{u}^2} = \sum_{s=0}^{\infty}\frac{1}{s!}\left(\frac{\bar{u}^2}{2}\right)^s\varphi^{(2s)}(l) \tag{3.1.22}$$

kifejezéssel. Mint dolgozatunk 2. fejezetében láttuk, a self-consistens potenciál nem más, mint a kristály átlagos potenciális energiája a pszeudoharmonikus közelítésben.

Megjegyezzük, hogy a (3.1.22) kifejezés levezetésekor az $\exp(-1/2.\, q^2\bar{u}^2)$ függvényt $\bar{u}^2$ szerint sorba fejtettük és a q változó szerint integráltunk. A self-consistens potenciált felírhatjuk még

$$\tilde{\varphi}(l) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\frac{x^2}{2}}\, \varphi(l + x\sqrt{\bar{u}^2}) \tag{3.1.23}$$

alakban is, ahol $x = R/\sqrt{\bar{u}^2}$. Mint a (3.1.23) kifejezésből látható, a kölcsönhatási potenciált az $R \sim \sqrt{\bar{u}^2} \ll l$ kis tartományra átlagoljuk a fononok self-consistens terét figyelembe vevő $\exp(-x^2/2)$ Gauss-függvénnyel. Így a (3.1.23) integrálhoz lényeges járulékot a $\varphi(R)$ kölcsönhatási potenciál-függvénynek csak a minimumhely körüli része ad.

A (3.1.19) Green-függvény ismeretében könnyen felírhatjuk az $\langle u_{n'}\, u_n\rangle$ korrelációs függvényt

$$\langle u_{n'}\, u_n\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, (e^{\omega/\theta} - 1)^{-1}\, \{-2\,\mathrm{Im}\, G_{nn'}(\omega + i\delta)\}, \tag{3.1.24}$$

és ekkor a self-consistens potenciál (3.1.22) kifejezésében szereplő $\bar{u}^2$ korrelációs függvényre (3.1.19) felhasználásával az

$$\bar{u}^2 = \langle (u_n - u_{n-1})^2\rangle = \frac{1}{Nf}\sum_k \frac{\omega_{0k}^2}{2\omega_k}\coth(\omega_k/2\theta) =$$

$$= \frac{\omega_{0L}}{\pi f}\frac{1}{\alpha}\int_0^{\pi/2} d\varphi \sin\varphi \coth\left(\frac{\omega_{0L}}{2\theta}\alpha\sin\varphi\right) \tag{3.1.25}$$

kifejezést nyerjük, ahol az egyenlőség második sorában a k szerinti összegezésről áttértünk a $\varphi = kl/2$ változó szerinti integrálásra. Itt $\omega_{0L} = (4f/M)^{1/2}$ jelöli a lineáris lánc maximális rezgési frekvenciáját harmonikus közelítésben, $\tau = \theta/\omega_{0L}$ a dimenzió nélküli hőmérséklet.

A lineáris lánc tulajdonságait a θ hőmérsékleten kívül a lineáris lánc rögzített hossza $L = Nl$, vagy a P külső nyomás determinálja. Ezek a mennyiségek a lineáris lánc (3.1.5) állapotegyenletének tesznek eleget, amelyet a self-consistens potenciál (3.1.22) kifejezésének a figyelembevételével

$$P = -\frac{1}{2}\langle \varphi'(R_n - R_{n-1})\rangle = -\frac{1}{2}\tilde{\varphi}'(l) \tag{3.1.26}$$

alakban írhatunk fel.

A (2.3.20) és a (2.4.24) formulákat alkalmazva a lineáris lánc esetére, könnyen beláthatjuk, hogy a lineáris lánc belső energiáját az

$$E = \langle H\rangle = N\left\langle \frac{P_n^2}{2M}\right\rangle + N\frac{1}{2}\langle \varphi(R_n - R_{n-1})\rangle =$$

$$= N\frac{1}{2N}\sum_k \frac{\omega_k}{2}\coth(\omega_k/2\theta) + \frac{N}{2}\tilde{\varphi}(l) \tag{3.1.27}$$

kifejezés segítségével írhatjuk fel. Figyelembe véve azonban a (3.1.20) és (3.1.25) kifejezéseket, a belső energia kifejezését

$$\frac{1}{N}E = \frac{1}{2}\{\tilde{\varphi}(l) + f(\theta, l)\bar{u}^2\} \tag{3.1.28}$$

alakban is felírhatjuk.

Így felírtuk a (3.1.20), (3.1.21), (3.1.22), (3.1.25), (3.1.26) és (3.1.28) egyenletekből álló zárt, self-consistens egyenletrendszert, amely meghatározza a lineáris lánc tulajdonságait a pszeudoharmonikus közelítésben. Ezt a self-consistens egyenletrendszert a (3.1.22) self-consistens potenciál teszi meghatározottá, amelyeket kiszámíthatunk, ha az atomok közötti $\varphi(R)$ kölcsönhatási potenciál ismert.

Számításainkban a kölcsönhatási potenciált egy modell-potenciállal, a Morse-potenciállal

$$\varphi(R) = D\{[e^{-a(R-r_0)} - 1]^2 - 1\} \tag{3.1.29}$$

helyettesítjük, ahol r_0 — az atomok átlagos távolsága harmonikus közelítésben: $\varphi'(r_0) = 0$; D — a potenciálgödör mélysége $\varphi(r_0) = -D$; és a harmonikus erőállandót a $f = 1/2\varphi''(r_0) = Da^2$ kifejezés adja meg. Megjegyezzük [69] alapján, hogy a Morse-potenciál az $ar_0 = 6$ paraméter megválasztás esetén a lineáris lánc hőtágulási tartományában kevéssé különbözik a Lennard—Jones (12-6) kölcsönhatási potenciáltól, ezért a továbbiakban ezt a paraméter-megválasztást fogjuk használni.

Ekkor a self-consistens potenciálra a (3.1.22) és a (3.1.29) formulákat felhasználva a

$$\tilde{\varphi}(l) = D\{e^{-2ar_0\left(\frac{l}{r_0}-1\right)}e^{2y} - 2e^{-ar_0\left(\frac{l}{r_0}-1\right)}e^{y/2}\} \tag{3.1.30}$$

kifejezést nyerjük, ahol bevezettük az $y = a^2\bar{u}^2 = 36(\bar{u}^2/r_0^2)$ jelölést. Mivel a továbbiakban szükségünk lesz a self-consistens potenciál deriváltjainak kifejezéseire is, kiszámítjuk azokat:

$$\tilde{\varphi}'(l) = -2\frac{f}{a}\{e^{-2ar_0\left(\frac{l}{r_0}-1\right)}e^{2y} - e^{-ar_0\left(\frac{l}{r_0}-1\right)}e^{y/2}\}, \tag{3.1.31}$$

$$\tilde{\varphi}''(l) = 2f\{2e^{-2ar_0\left(\frac{l}{r_0}-1\right)}e^{2y} - e^{-ar_0\left(\frac{l}{r_0}-1\right)}e^{y/2}\}. \tag{3.1.32}$$

Ezek felhasználásával a lineáris lánc állapotegyenletét

$$P^* = 6\{e^{-12\left(\frac{l}{r_0}-1\right)}e^{2y} - e^{-6\left(\frac{l}{r_0}-1\right)}e^{y/2}\} = 6e^{-6\left(\frac{l}{r_0}-1\right)}e^{y/2}\{e^{-6\left(\frac{l}{r_0}-1\right)}e^{3y/2} - 1\} \tag{3.1.33}$$

alakban írhatjuk fel, ahol

$$P^* = P\frac{r_0}{D} \tag{3.1.34}$$

a redukált nyomás.

A fonon frekvenciák pszeudoharmonikus renormálási tényezőjére (3.1.20), (3.1.21), (3.1.32) és (3.1.33) felhasználásával az

$$\alpha^2 = \frac{f(\theta, l)}{f} = e^{-6\left(\frac{l}{r_0}-1\right)}e^{y/2}\{2e^{-6\left(\frac{l}{r_0}-1\right)}e^{3y/2} - 1\} = \frac{P^*}{6} + e^{-12\left(\frac{l}{r_0}-1\right)}e^{2y} \tag{3.1.35}$$

kifejezést nyerjük, amely összefüggést állapít meg a α renormálási együttható és az y mennyiség között. A lineáris lánc (3.1.33) állapotegyenletéből következően

ugyanis, ha a lánc végeire ható nyomást állandónak tartjuk, akkor a lánc hosszúságának kell változnia a hőmérséklet függvényében, vagyis l a (3.1.25) egyenlet alapján hőmérséklet-függő y mennyiség függvénye kell legyen, ha viszont a lánc hosszát rögzítjük, akkor analóg megfontolás alapján a lánc végein jelentkező P nyo más lesz az y mennyiség függvénye.

A fenti megjegyzések figyelembevételével a (3.1.25) egyenletet

$$\lambda \alpha y(\alpha) = \int_0^{\pi/2} d\varphi \sin\varphi \coth(\alpha \sin\varphi/2\tau) \tag{3.1.36}$$

alakba írhatjuk át, ahol $\lambda=(\pi D/\omega_{0L})$ az atomok dimenzió nélküli kötési állandója, és az $y(\alpha)$ függvényt a (3.1.35) egyenlet határozza meg.

A lineáris lánc (3.1.36) self-consistens egyenletében szereplő integrál közelítőleg kiszámítható analitikusan a magas ($\tau \gg 1$), illetve az alacsony ($\tau \ll 1$) hőmérsékletek esetében, amely határesetekben ily módon a (3.1.36) self-consistens egyenletet

$$\lambda \alpha^2 y(\alpha) = \pi\tau \left\{1 + \frac{1}{24}\left(\frac{\alpha}{\tau}\right)^2\right\} \qquad (\tau \gg 1), \tag{3.1.37}$$

illetve

$$\lambda \alpha y(\alpha) = 1 + \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{\tau}{\alpha}\right)^2 \qquad (\tau \ll 1) \tag{3.1.38}$$

alakban írhatjuk fel.

Lényeges megjegyeznünk, hogy a (3.1.36) self-consistens egyenlet egyértelműen meghatározza a lineáris lánc tulajdonságait a pszeudoharmonikus közelítésben, ugyanis adott λ, τ, l, illetve P^* értékek mellett a (3.1.36) egyenlet megoldása, az α pszeudoharmonikus renormálási tényező ismeretében a (3.1.28), (3.1.30), (3.1.33) és (3.1.35) formulák felhasználásával kiszámíthatjuk az atomok viszonylagos elmozdulásának négyzetes középértékét, az anharmonikus lineáris lánc belső energiáját, és a feladattól függően a lánc hosszát, illetve a lánc végein fellépő nyomást. A továbbiakban tehát az adott külső feltételek mellett keressük a (3.1.36) self-consistens egyenlet megoldását, amelynek segítségével kiszámíthatjuk a lineáris lánc tulajdonságait jellemző mennyiségeket.

A továbbiakban külön fogjuk vizsgálni azt az esetet, amikor a lineáris lánc hosszát tartjuk rögzítettnek és azt az esetet, amikor a lineáris lánc végeire állandó nyomás hat.

3.2. *A rögzített hosszúságú lineáris lánc*

Vizsgáljuk először azt az esetet, amikor a lineáris lánc hossza rögzített: $L=\text{const}$. Megjegyezzük, hogy a perturbációszámítás szokásos módszereivel általában ezt az esetet vizsgálják [8], [24], [140].

A lineáris lánc hosszát rögzítsük például úgy, hogy $l=r_0$ legyen. Ilyen megválasztás esetén a self-consistens potenciál (3.1.30) kifejezésére, a lineáris lánc (3.1.33) állapotegyenletére és a (3.1.35) pszeudoharmonikus frekvencia-renormálási

tényezőre az alábbi formulákat nyerjük:

$$\tilde{\varphi}(l=r_0) = D\{e^{2y} - e^{y/2}\}, \tag{3.2.1}$$

$$P^* = 6e^{y/2}\{e^{3y/2} - 1\}, \tag{3.2.2}$$

$$\alpha^2 = e^{y/2}\{2e^{3y/2} - 1\} = \frac{P^*}{6} + e^{2y}. \tag{3.2.3}$$

Először is a (3.1.36) self-consistens egyenlet megoldását kell előállítanunk, ahol az $y(\alpha)$ függvényt a (3.2.3) egyenlet határozza meg. Az így felírt egyenlet analitikusan nem oldható meg a teljes hőmérséklet-intervallumban, ezért a megoldást a (3.1.37), illetve a (3.1.38) egyenletek felhasználásával külön fogjuk kiszámítani az alacsony hőmérsékletek és a magas hőmérsékletek határesetében.

a) A magas hőmérsékletek esete ($\theta \gg \omega_{0L}$)

A (3.2.3) kifejezést behelyettesítve a (3.1.37) egyenletbe, a lineáris lánc tulajdonságait meghatározó self-consistens egyenletet a magas hőmérsékletek határesetében az alábbi alakban írhatjuk fel

$$\lambda_1(y - \lambda_1\eta)(2e^{2y} - e^{y/2}) = 1, \tag{3.2.4}$$

ahol $\lambda_1 = D/\theta$ és $\eta = (\omega_{0L}^2/24D^2) \ll 1$. Könnyen belátható, hogy ennek az egyenletnek minden $y > 0$ esetében van valós megoldása. A nem túlságosan magas hőmérsékletek esetében y értéke elég kicsi: ha $\theta \lesssim D$, akkor $y \lesssim 0{,}3$ és $y = 1$ értéket éri el, ha $\theta \approx 13D$. A perturbációszámítás szokásos módszereivel nyert eredményeknek az az eset felel meg, mikor $\theta \ll D$, ekkor $y \ll 1$:

$$y = \frac{\theta}{D}\left\{1 - \frac{7}{2}\frac{\theta}{D} + \frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}\left[1 - \frac{7}{2}\frac{\theta}{D}\right]\right\}. \tag{3.2.5}$$

A (3.2.5) megoldást behelyettesítve a (3.1.20), (3.2.2) és (3.2.3) képletekbe, a rácsrezgések frekvenciájára, illetve a nyomásra az alábbi kifejezéseket nyerjük:

$$\omega_k^2 = \omega_{0k}^2\left\{1 + \frac{7}{2}\frac{\theta}{D}\left[1 + \frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}\right]\right\}, \tag{3.2.6}$$

$$P^* = 9\frac{\theta}{D}\left\{1 + \frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}\right\}. \tag{3.2.7}$$

A (3.1.28) összefüggés felhasználásával kiszámíthatjuk a kristály belső energiáját is

$$\frac{1}{N}E = -\frac{D}{2} + \theta\left[1 + \frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}\right] - \frac{7}{8}\frac{\theta^2}{D}, \tag{3.2.8}$$

ebből pedig az állandó hosszúság melletti fajhőre a

$$C_v = \frac{k}{N}\frac{\partial E}{\partial \theta} = k\left\{1 - \frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2} - \frac{7}{4}\frac{\theta}{D}\right\} \tag{3.2.9}$$

képletet vezethetjük le.

b) Az alacsony hőmérsékletek esete ($\theta \ll \omega_{0L}$)

A (3.2.3) kifejezést behelyettesítve a (3.1.38) egyenletbe, a lineáris lánc tulajdonságait meghatározó self-consistens egyenletet az alacsony hőmérsékletek határesetében

$$\lambda^2 y^2 (2e^{2y} - e^{y/2}) = 1 + 2\gamma (2e^{2y} - e^{y/2})^{-1} \tag{3.2.10}$$

alakban írhatjuk fel, ahol $\lambda = (\pi D/\omega_{0L})$ és $\gamma = (\pi^2\theta^2/3\omega_{0L}^2) \ll 1$. Hasonlóan, mint a magas hőmérsékletek határesetében, ennek az egyenletnek is mindig létezik $y > 0$ valós megoldása. A perturbációszámítás szokásos módszereivel nyert eredményeknek az a határeset felel meg, amikor $\lambda \gg 1$, ekkor $y \ll 1$, és a (3.2.10) egyenlet megoldását

$$y = \frac{\omega_{0L}}{\pi D}\left\{1 - \frac{7}{4}\frac{\omega_{0L}}{\pi D} + \frac{\pi^2\theta^2}{3\omega_{0L}^2}\left(1 - 7\frac{\omega_{0L}}{\pi D}\right)\right\} \tag{3.2.11}$$

alakban írhatjuk fel. A (3.2.11) megoldás felhasználásával a rácsrezgések frekvenciájára, a nyomásra, a kristály belső energiájára és az állandó hosszúságon mért fajhőre az

$$\omega_k^2 = \omega_{0k}^2\left\{1 + \frac{7}{2}\frac{\omega_{0L}}{\pi D}\left(1 + \frac{\pi^2}{3}\frac{\theta^2}{\omega_{0L}^2}\right)\right\}, \tag{3.2.12}$$

$$P^* = 9\frac{\omega_{0L}}{\pi D}\left\{1 + \frac{\pi^2}{3}\frac{\theta^2}{\omega_{0L}^2}\right\}, \tag{3.2.13}$$

$$\frac{1}{N}E = -\frac{D}{2} + \frac{\omega_{0L}}{\pi}\left\{1 + \frac{\pi^2}{3}\frac{\theta^2}{\omega_{0L}^2}\right\} + \frac{7}{8}\frac{\omega_{0L}^2}{\pi^2 D}, \tag{3.2.14}$$

$$C_v = k\frac{2\pi}{3}\frac{\theta}{\omega_{0L}}\left\{1 - \frac{7}{4}\frac{\omega_{0L}}{\pi D}\right\} \tag{3.2.15}$$

kifejezéseket vezethetjük le.

A lineáris lánc renormált frekvenciájára (3.2.6) és (3.2.12), belső energiájára (3.2.8) és (3.2.14) és az állandó hosszúságon mért fajhőre (3.2.9) és (3.2.15) nyert kifejezések megegyeznek az ezen mennyiségekre a perturbációszámítás felhasználásával nyert kifejezésekkel [8], [24], [140], amennyiben az utóbbiakban nem vesszük figyelembe az anharmonicitás köbös járulékából eredő tagokat, amelyek a perturbációszámítás második rendjében adnak járulékos tagokat a fenti kifejezésekhez, és amelyeket a pszeudoharmonikus közelítés alkalmazása esetén nem veszünk számításba.

A rögzített hosszúságú lineáris láncban fellépő (3.2.7) és (3.2.13) nyomás jelentős lehet, ha $\theta \approx D$ a magas hőmérsékletek esetében, illetve ha $\omega_{0L} \approx D$ az alacsony hőmérsékletek esetében.

Megjegyezzük, hogy a szomszédos atomok viszonylagos elmozdulása a $\theta \approx D$ illetve a $\omega_{0L} \approx D$ értékek mellett is kis értékű:

$$\frac{\sqrt{\overline{u^2}}}{r_0} = \frac{\sqrt{y}}{ar_0} \approx 0{,}1 \qquad (ar_0 = 6). \tag{3.2.16}$$

Láthatjuk, hogy a rögzített hosszúságú lineáris lánc minden hőmérsékleten stabilis marad. Megjegyezzük, hogy mint majd látni fogjuk, ez az eredményünk érvényes marad akkor is, amikor a self-consistens fononok csillapodását is számításba vesszük.

3.3 *Az anharmonikus lineáris lánc állandó nyomás esetében*

Vizsgáljuk most azt az esetet, amikor az anharmonikus lineáris láncra állandó nyomás hat: $P=\text{const}$. Ebben az esetben a lineáris lánc hossza függ a hőmérséklettől: $l=l(\theta)$. A szomszédos atomok egyensúlyi távolságát célszerű

$$l(\theta) = l_0 + \delta l = r_0\left\{1 + \frac{1}{4}y + \frac{\delta l}{r_0}\right\} \tag{3.3.1}$$

alakban felírni, ahol l_0 az atomok egyensúlyi távolsága a $P=0$ nyomás esetén, amelyet a (3.1.33) állapotegyenlet felhasználásával határozhatunk meg.

A lineáris lánc (3.1.33) állapotegyenletét az állandó nyomás feltétele mellett a (3.3.1) összefüggés felhasználásával

$$P^* = 6e^{-6\frac{\delta l}{r_0}}e^{-y}\left(e^{-6\frac{\delta l}{r_0}} - 1\right) \tag{3.3.2}$$

alakban írhatjuk fel. Felhasználva a (3.1.35), (3.3.1) és (3.3.2) kifejezéseket, a frekvencia pszeudoharmonikus renormálási tényezőjére az

$$\alpha^2 \equiv \frac{f(0,l)}{f} = e^{-y}e^{-6\frac{\delta l}{r_0}}\left\{2e^{-6\frac{\delta l}{r_0}} - 1\right\} = \frac{P^*}{3} + \frac{1}{2}\left\{e^{-y} + \sqrt{e^{-2y} + \frac{2P^*}{3}e^{-y}}\right\} \tag{3.3.3}$$

összefüggést nyerjük. A (3.3.3) egyenlőségből kifejezhetjük az y mennyiséget, mint a redukált nyomás és a frekvencia pszeudoharmonikus renormálási tényezőjének függvényét

$$y = \ln \frac{\alpha^2 - \frac{P^*}{6}}{\left(\alpha^2 - \frac{P^*}{3}\right)^2} \tag{3.3.4}$$

alakban.

Állandó nyomás esetében a self-consistens potenciál (3.1.30), az atomok egyensúlyi távolságának (3.3.1) és a kristály belső energiájának (3.1.28) kifejezése felírhatók, mint az α renormálási tényező és a P^* redukált nyomás függvényei:

$$\tilde{\varphi}(l) = -D\left\{\alpha^2 - \frac{P^*}{2}\right\} \tag{3.3.5}$$

$$l = r_0\left\{1 + \frac{1}{12}\ln\frac{\alpha^2 - \frac{P^*}{6}}{\left(\alpha^2 - \frac{P^*}{3}\right)^4}\right\} \tag{3.3.6}$$

$$\frac{1}{N}E = \frac{D}{2}\left\{\alpha^2 \ln\frac{\alpha^2 - \frac{P^*}{6}}{e\left(\alpha^2 - \frac{P^*}{3}\right)^2} + \frac{P^*}{2}\right\} \tag{3.3.7}$$

Láthatjuk tehát, hogy a lineáris lánc (3.1.36) self-consistens egyenletének a megoldása az adott λ, τ, P^* értékek mellett egyértelműen meghatározza a lineáris lánc tulajdonságait jellemző mennyiségeket. Ezért először a (3.1.36) self-consistens egyenlet tulajdonságait kell megvizsgálnunk.

Vizsgáljuk meg a lineáris lánc (3.1.36) self-consistens egyenlete megoldásainak a viselkedését a magas hőmérsékletek ($\tau \gg 1$) határesetében. Ekkor a (3.1.36) egyenletet felírhatjuk

$$\alpha^2 y(\alpha) = T^* \left\{ 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{\pi\alpha}{\lambda T^*} \right)^2 + \cdots \right\} \tag{3.3.8}$$

alakban, ahol $T^* = \theta/D = \tau\pi/\lambda$ — a redukált hőmérséklet. Ha a (3.3.8) egyenlet jobb oldalán szereplő sorfejtésnek csak az első tagját vesszük figyelembe és felhasználjuk a (3.3.2)—(3.3.4) összefüggéseket, a (3.3.8) egyenletet felírhatjuk a további vizsgálataink szempontjából kedvezőbb

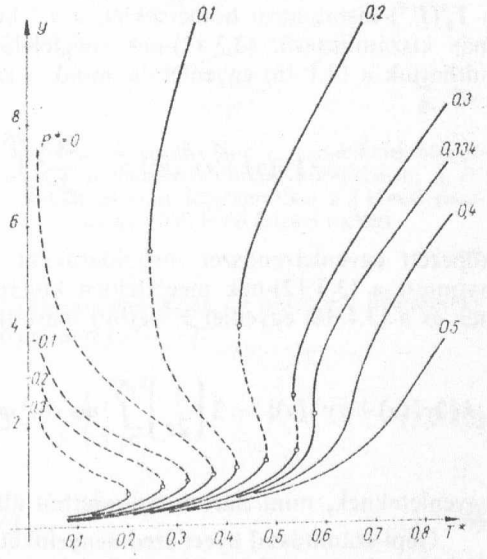
$$F(y) = \left(1 - \frac{P^*}{3T^*} y \right)^2 e^y - \frac{y}{T^*} \left(1 - \frac{P^*}{6T^*} y \right) = 0 \tag{3.3.9}$$

alakban is.

A (3.3.9) egyenletnek a P^* és a T^* mennyiségek értékétől függően 0—4 számú valós és végtelen sok konjugált komplex megoldása van. „Fizikai" megoldásnak a továbbiakban azt a megoldást fogjuk nevezni, amelyik megoldás a harmonikus lineáris láncra vonatkozó egyenlet megoldásához tart, ha az anharmonikus tagok a zérushoz tartanak. A harmonikus megoldás, mint az (3.3.3) és (3.3.8) alapján könnyen belátható,

$$y_{\text{harm}} = \frac{T^*}{\alpha^2_{\text{harm}}} = \frac{2T^*}{1 + \frac{2}{3} P^* + \sqrt{1 + \frac{2}{3} P^*}} \tag{3.3.10}$$

alakban írható fel. A (3.3.9) egyenlet „fizikai" megoldásait a P^* redukált nyomás és a T^* redukált hőmérséklet függvényeként a 3.1. ábra mutatja be. Ha a nyomás ($P^* < P_c^*$) és a hőmérséklet [$T^* \leqq T_s^*(P^*)$] elég kicsi, a (3.3.9) egyenletnek vannak valós megoldásai, amelyek közül a legkisebb a „fizikai" megoldás: y_1. Az y_1 megoldás a lineáris lánc egy stabil S_1 állapotát írja le. A $T_s^*(P^*)$ hőmérsékletet két valós megoldás egybeesése határozza meg, vagyis $y_1(T_s^*) = y_2(T_s^*)$. Ennek következtében a $T_s^*(P^*)$ instabilitási hőmérsékletet,



3.1. ábra. Az anharmonikus lineáris lánc self-consistens egyenletének a megoldásai pszeudoharmonikus közelítésben, a T^* redukált hőmérséklet függvényében a P^* redukált nyomás különböző értékei mellett

amelyet a fenti feltétel határoz meg, kiszámíthatjuk, mint a

$$F(y)=0 \quad \text{és} \quad F'(y)=0 \tag{3.3.11}$$

egyenletrendszer megoldását. $T^*>T_s^*(P^*)$ esetében az y_1 és az y_2 megoldások komplex konjugált mennyiségek. Ha a láncra ható nyomás negatív $P^*<0$ (vagyis, ha a láncra állandó nagyságú húzóerő hat) és $T^*>T_s^*(P^*)$, akkor a (3.3.9) egyenletnek nincs valós megoldása, hanem csak komplex konjugált gyökei vannak, és ennek megfelelően a lineáris láncnak nincs stabil állapota. Ez az eset áll fenn minden hőmérsékleten, ha $P^*<0$ és $|P^*|$ elég nagy. Azonban, ha $P^*>0$, a komplex konjugált gyökökön kívül még két valós megoldása is van a (3.3.9) egyenletnek, $y_3<y_4$, amelyek közül a kisebbik a „fizikai" megoldás.

Elegendően magas hőmérséklet $T^*\geqq T_c^*$, illetve nyomás $P^*\geqq P_c^*$ esetében a (3.3.9) egyenletnek mindig van két valós megoldása, amelyek közül a kisebbik a „fizikai" megoldás. A T_c^* kritikus hőmérsékletet és a P_c^* kritikus nyomást három valós gyök egybeesése determinálja: $y_1(T_c^*, P_c^*)=y_2(T_c^*, P_c^*)=y_3(T_c^*, P_c^*)$, így ezeket a mennyiségeket az

$$F(y)=0; \quad F'(y)=0; \quad F''(y)=0 \tag{3.3.12}$$

egyenletrendszer segítségével számíthatjuk ki.

A T_s^* instabilitási hőmérséklet, a T_c^* kritikus hőmérséklet és a P_c^* kritikus nyomás fizikai jelentésével, értelmezésével később fogunk foglalkozni.

A (3.3.9) egyenlet megoldásainak az analizálása kényelmes módszert adott a $T_s^*(P^*)$ instabilitási hőmérséklet, a T_c^* kritikus hőmérséklet és a P_c^* kritikus nyomás kiszámítására. (3.3.11)-nek megfelelően az instabilitási hőmérsékletet kiszámíthatjuk a (3.1.36) egyenlet és annak α szerinti deriváltjából

$$\lambda\{y(\alpha)+\alpha y'(\alpha)\} = -\frac{1}{2\tau}\int_0^{\pi/2} d\varphi \sin^2\varphi \, sh^{-2}(\alpha \sin\varphi/2\tau) \tag{3.3.13}$$

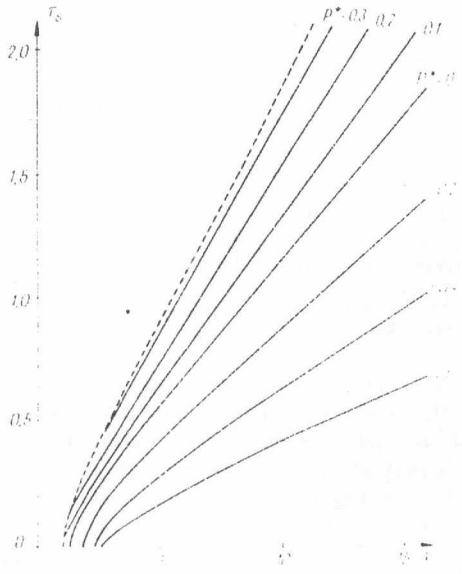
képezett egyenletrendszer megoldásaként. A kritikus hőmérsékletet és a kritikus nyomást a (3.3.12)-nek megfelelően kiszámíthatjuk a (3.1.36), (3.3.13) egyenleteknek és a (3.1.36) egyenlet α szerinti második deriváltjából nyert

$$\lambda\{2y'(\alpha)+\alpha y''(\alpha)\} = 2\left(\frac{1}{2\tau}\right)^2\int_0^{\pi/2} d\varphi \sin^3\varphi \, ch(\alpha \sin\varphi/2\tau) sh^{-3}(\alpha \sin\varphi/2\tau) \tag{3.3.14}$$

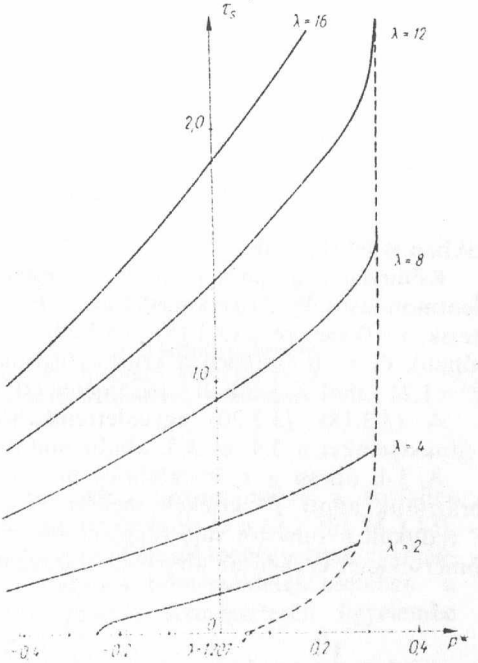
egyenleteknek, mint három egyenletből álló egyenletrendszernek a megoldásaként.

Gépi számítással nyert eredményeinket a 3.2. és a 3.3. ábrán láthatjuk.
A 3.2. ábrán a $\tau_s=(\theta_s/\omega_{0L})$ instabilitási hőmérsékletet ábrázoltuk, mint a $\lambda=(\pi D/\omega_{0L})$ kötési paraméter függvényét a P^* redukált nyomás néhány értéke esetén. A 3.3. ábrán az instabilitási hőmérsékletet a P^* nyomás függvényében ábrázoltuk a λ kötési paraméter néhány értéke mellett. Mind a két ábrán a kritikus hőmérsékletet a szag-

gatott vonal jelzi. A gépi számítások eredményeinek az analízise megmutatta, hogy a gyengén kötött atomokból felépített lineáris lánc esetében, amikor is $\lambda \lesssim 2$ és ennek megfelelően τ értéke is kicsiny, a gépi számítások eredményeiben τ kis értéke miatt nagy a bizonytalanság, illetve a számítási hiba. Ennek kiküszöbölése céljából a gyengén kötött atomokból felépített lineáris lánc esetét külön is számítottuk,



3.2. ábra. A lineáris lánc τ_s instabilitási hőmérséklete pszeudoharmonikus közelítésben, a λ kötési paraméter függvényében a P^* redukált nyomás különböző értékei mellett



3.3 ábra. A lineáris lánc τ_s instabilitási hőmérséklete pszeudoharmonikus közelítésben, a P^* redukált nyomás függvényében a λ kötési paraméter különböző értékei mellett

felhasználva a (3.1.36), a (3.3.13) és a (3.3.14) egyenleteknek az alacsony hőmérsékletek ($\tau \ll 1$) esetére érvényes sorfejtéssel nyert alakjait:

$$\lambda \alpha y(\alpha) = 1 + \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{\tau}{\alpha}\right)^2, \tag{3.3.15}$$

$$\lambda\{y(\alpha) + \alpha y'(\alpha)\} = -\frac{2\pi^2}{3}\frac{\tau^2}{\alpha^3}, \tag{3.3.16}$$

$$\lambda\{2y'(\alpha) + \alpha y''(\alpha)\} = 2\pi^2\frac{\tau^2}{\alpha^4}, \tag{3.3.17}$$

amelyeket számításaink szempontjából kedvezőbb

$$\lambda = \frac{1+\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{\tau}{\alpha}\right)^2}{\alpha y(\alpha)}, \tag{3.3.18}$$

$$\lambda = -\frac{1+\pi^2\left(\frac{\tau}{\alpha}\right)^2}{\alpha^2 y'(\alpha)}, \tag{3.3.19}$$

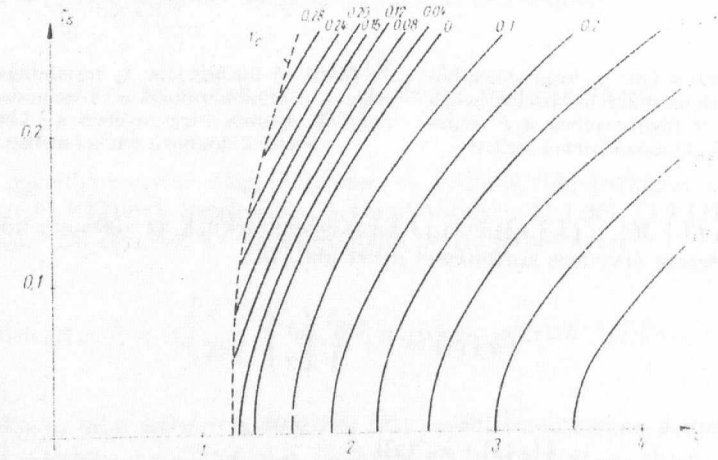
$$\lambda = 2\frac{1+2\pi^2\left(\frac{\tau}{\alpha}\right)^2}{\alpha^3 y''(\alpha)} \tag{3.3.20}$$

alakban is felírhatunk.

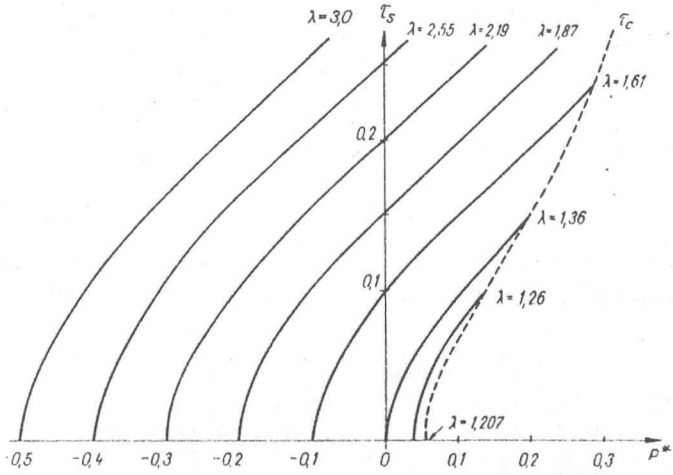
Könnyen belátható, hogy $P^*=0$ esetében a (3.3.19) és a (3.3.20) egyenletek ellentmondásosak, következésképpen $P^*=0$ esetében kritikus hőmérséklet nem létezik. $\tau=0$ esetére a (3.3.18)—(3.3.20) egyenletrendszer analitikus alakban is megoldható, és $\tau=0$ esetében a kritikus nyomás értéke $P_c^*=0{,}055$, ekkor $\gamma_c=0{,}266$ és $\lambda_0^{(c)}=1{,}21$, ahol λ_0 jelöli a λ paraméter értékét $\tau=0$ esetében.

A (3.3.18)—(3.3.20) egyenletrendszer numerikus megoldása alapján nyert eredményeinket a 3.4. és 3.5. ábrán mutatjuk be.

A 3.4. ábrán a τ_s instabilitási hőmérsékletet, mint a λ paraméter függvényét ábrázoltuk adott P^* értékek mellett. A 3.5. ábrán a τ_s instabilitási hőmérséklet P^* redukált nyomástól való függését ábrázoltuk néhány λ érték esetében. A kritikus hőmérsékletet ezeken az ábrákon is szaggatott vonal jelöli.



3.4. ábra. A gyengén kötött atomokból ($\lambda \sim \lambda_0 \approx 1{,}2$) felépített lineáris lánc τ_s instabilitási hőmérséklete pszeudoharmonikus közelítésben, a λ kötési paraméter függvényében a P^* redukált nyomás különböző értékei mellett ($\theta \sim \omega_D$)



3.5. ábra. A gyengén kötött atomokból ($\lambda \sim \lambda_0 \approx 1{,}2$) felépített lineáris lánc τ_s instabilitási hőmérséklete pszeudoharmonikus közelítésben, a P^* redukált nyomás függvényében, a λ kötési paraméter különböző értékei mellett ($\theta \propto \omega_D$)

Megjegyezzük, hogy a $\tau = 0{,}1$—$0{,}2$ hőmérsékleti tartományban a sorfejtés útján nyert (3.3.18)—(3.3.20) egyenletekből számított értékek és a (3.1.36), (3.3.13), (3.3.14) pontos egyenletek megoldásából számított értékek jól megegyeznek egymással. A 3.2. és 3.3. ábrák megrajzolásánál az alacsony hőmérsékletek esetében a (3.3.18)—(3.3.20) egyenletekből nyert eredményeinket természetesen figyelembe vettük.

A T_c^* kritikus hőmérsékletre és a P_c^* kritikus nyomásra aszimptotikus kifejezéseket is levezethetünk a magas hőmérsékletek határesetében. A magas hőmérsékletek határesetében a (3.1.36), (3.3.13) és (3.3.14) egyenletrendszerben a megfelelő sorfejtést alkalmazva az

$$\alpha^2 \ln \frac{\alpha^2 - \frac{P^*}{6}}{\left(\alpha^2 - \frac{P^*}{3}\right)^2} = T^* + \frac{1}{24}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{\alpha^2}{T^*}, \tag{3.3.21}$$

$$\ln \frac{\alpha^2 - \frac{P^*}{6}}{\left(\alpha^2 - \frac{P^*}{3}\right)^2} - \frac{\alpha^4}{\left(\alpha^2 - \frac{P^*}{6}\right)\left(\alpha^2 - \frac{P^*}{3}\right)} = \frac{1}{24}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{1}{T^*}, \tag{3.3.22}$$

$$\alpha^4 - \alpha^2 P^* + \frac{(P^*)^2}{6} = 0 \tag{3.3.23}$$

egyenletrendszerre jutunk. A (3.3.21) és a (3.3.22) egyenleteket felhasználva az in-

stabilitási hőmérsékletre a

$$T_s^* = \frac{\alpha_s^6}{\left(\alpha_s^2 - \frac{P^*}{6}\right)\left(\alpha_s^2 - \frac{P^*}{3}\right)} \tag{3.3.24}$$

kifejezést nyerjük. Az α renormalizációs paraméter kritikus értéke a (3.3.23) egyenlet megoldása, amelyet

$$\alpha_c^2 = \frac{P_c^*}{2}\left(1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\right), \tag{3.3.25}$$

alakban írhatunk fel. Ekkor a (3.3.21), (3.3.24) és (3.3.25) egyenletek felhasználásával a kritikus nyomásra és a kritikus hőmérsékletre az alábbi aszimptotikus kifejezéseket nyerjük

$$P_c^* \approx 0{,}334\left\{1 - \frac{\sqrt{3}}{24}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2\right\}. \tag{3.3.26}$$

$$T_c^* \approx \sqrt{3}\, P_c^* \approx 0{,}575\left\{1 - \frac{\sqrt{3}}{24}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2\right\} \tag{3.3.27}$$

Megjegyezzük, hogy a numerikus számítások eredményei $\lambda \geqq 2$ esetében jól megegyeznek a (3.3.26) és (3.3.27) aszimptotikus kifejezésekkel.

Tisztáznunk kell még az instabilitási hőmérséklet, a kritikus hőmérséklet és a kritikus nyomás fizikai jelentését és értelmét. Mint láttuk, az instabilitás jelensége a kritikus nyomásnál nagyobb nyomás alkalmazása esetében eltűnik. A P_c^* kritikus nyomás értéke, mint azt a (3.3.26) formulából láthatjuk, kis érték még a magas hőmérsékletek esetében is, ezért az instabilitás jelenségének a további vizsgálatára elegendőnek látszik a kis nyomások $P^* \ll 1$ határesetére szorítkozni, amikor is számításaink eredményeit analitikus alakban is előállíthatjuk.

Ha feltételezzük, hogy a lineáris láncra ható állandó értékű nyomás kicsi: $P^* \ll 1$, akkor a frekvencia pszeudoharmonikus renormálási tényezőjét

$$\alpha^2 \equiv \frac{f(\theta, l)}{f} = e^{-y}\left(1 + \frac{P^*}{2}e^{y}\right) \tag{3.3.28}$$

alakban írhatjuk fel, mint arról könnyen meggyőződhetünk, ha a (3.3.3) kifejezésben a megfelelő sorfejtést elvégezzük. A (3.3.28) kifejezésből az y mennyiségre az alábbi kifejezést nyerhetjük:

$$y = \ln \frac{1}{\alpha^2 - \frac{P^*}{2}}. \tag{3.3.29}$$

A kis nyomások határesetében a self-consistens potenciál (3.3.5), az atomok egyensúlyi távolsága (3.3.6) és a belső energia (3.3.7) kifejezése felírható

$$\tilde{\varphi}(l) = -De^{-y} \tag{3.3.30}$$

$$l = r_0\left\{1 + \frac{1}{4}y - \frac{P^*}{36}e^{y}\right\} \tag{3.3.31}$$

$$\frac{1}{N}E = -\frac{D}{2}\left\{e^{-y}(1-y) - y\frac{P^*}{2}\right\} \tag{3.3.32}$$

alakban.

Mivel a (3.1.36) self-consistens egyenlet megoldását analitikus alakban kívánjuk előállítani, a magas hőmérsékletek, illetve az alacsony hőmérsékletek határeseteit külön-külön kell vizsgálnunk. A lineáris lánc rezgési frekvenciájának pszeudoharmonikus renormálási tényezőjére nyert (3.3.28) kifejezést behelyettesítve a (3.1.37), illetve a (3.1.38) egyenletekbe, a lineáris lánc self-consistens egyenletét a magas hőmérsékletek $\theta \gg \omega_{0L}$ esetében

$$\lambda_1(y-\lambda_1\eta)\left(1+\frac{P^*}{2}e^y\right)=e^y, \tag{3.3.33}$$

illetve az alacsony hőmérsékletek $\theta \ll \omega_{0L}$ esetében

$$\lambda^2 y^2 = e^y\left\{1+\lambda^2 y^2\left(2y-\frac{P^*}{2}\right)\right\} \tag{3.3.34}$$

alakban kaptuk meg, ahol bevezettük a $\lambda_1 = D/\theta$; $\eta = (\omega_{0L}^2/24D^2) \ll 1$; $\lambda = \pi D/\omega_{0L}$; $y = (\pi^2\theta^2/3\omega_{0L}^2) \ll 1$ jelöléseket.

a) A magas hőmérsékletek ($\theta \gg \omega_{0L}$) esete

Mint láttuk, a magas hőmérsékletek határesetében a lineáris lánc self-consistens egyenlete a (3.3.33) alakban írható fel. Ennek az egyenletnek valós megoldása akkor van, ha $\theta \leqq \theta_s$, ahol θ_s az előzőekben már bevezetett instabilitási hőmérséklet. Az instabilitási hőmérsékletet és az ehhez a hőmérséklethez tartozó $y_s = y(\theta_s)$ megoldást kiszámíthatjuk, ha (3.3.11)-nek megfelelően e két változóra megoldjuk a (3.3.33) egyenletből és annak y szerinti derivált egyenletéből képezett egyenletrendszert. Elvégezve a számításokat, az instabilitási hőmérsékletre a

$$\theta_s = \frac{D}{e}\left\{1+e\left[\frac{P^*}{2}-\frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{D^2}\right]\right\} \tag{3.3.35}$$

kifejezést nyerjük. A (3.3.33) self-consistens egyenlet y megoldását $\theta \leqq \theta_s$ esetén

$$y(\theta \leqq \theta_s) \approx 1+e\left(\frac{P^*}{2}-\eta\right)-\sqrt{2(1-\theta/\theta_s)} \tag{3.3.36}$$

alakban írhatjuk fel. Az instabilitási hőmérséklet közelében $\theta \lesssim \theta_s$ a lineáris lánc pszeudoharmonikus rezgési frekvenciájára (3.3.28) és (3.3.36) felhasználásával az

$$\omega_k^2 = \frac{\omega_{0k}^2}{e}\left\{1-e\eta+\sqrt{2(1-\theta/\theta_s)}+(1-\theta/\theta_s)\right\} \tag{3.3.37}$$

kifejezést kapjuk. Mint a (3.3.36) és (3.3.37) kifejezésekből láthatjuk, a szomszédos atomok viszonylagos elmozdulásának a négyzetes középértéke y és a rácsrezgések frekvenciája ω_k komplex mennyiséggé válnak, ha $\theta > \theta_s$, ami azt jelenti [5], hogy a lineáris láncnak a $\theta \leqq \theta_s$ hőmérsékleti tartományban stabil állapota, $\theta > \theta_s$ esetében már nem lesz stabil állapot.

Az instabilitási hőmérséklet közelében $\theta \lesssim \theta_s$ a lineáris lánc atomjainak az egyensúlyi távolságát (3.3.31) és belső energiáját (3.3.32) az

$$l(\theta \lesssim \theta_s) = \frac{5r_0}{4}\left\{1+\frac{7e}{90}P^* + \frac{e}{5}\frac{1}{24}\left(\frac{\omega_{0L}}{D}\right)^2 - \frac{1}{5}\sqrt{2(1-\theta/\theta_s)}\right\}, \tag{3.3.38}$$

$$\frac{1}{N}E(\theta \lesssim \theta_s) = -\frac{D}{2} + \theta_s\left\{1{,}4 - \frac{P^*}{2} + \frac{\sqrt{2}}{2}\frac{1}{24}\left(\frac{\omega_{0L}}{D}\right)^2 - \frac{1}{2}\sqrt{2(1-\theta/\theta_s)} - (1-\theta/\theta_s)\right\} \tag{3.3.39}$$

formulák adják meg, amelyekből leolvashatjuk, hogy ezek a mennyiségek végesek maradnak, ha $\theta \to \theta_s$. Ezen mennyiségek hőmérséklet szerinti deriváltjai azonban, a lineáris hőtágulási együttható

$$\alpha_T = \frac{k}{L}\frac{\partial L}{\partial \theta} = \frac{k}{l}\frac{r_0}{4D}\frac{e}{\sqrt{2(1-\theta/\theta_s)}}, \tag{3.3.40}$$

és az állandó nyomáson mért fajhő

$$C_p = \frac{k}{N}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}\left(E + \frac{Da}{6}P^*L\right)\right]_{P^*=\text{const}} = k\left\{1+\frac{0{,}3}{\sqrt{1-\theta/\theta_s}}\right\} \tag{3.3.41}$$

a végtelenhez tart, ha $\theta \to \theta_s$.

Érdemes felfigyelnünk arra, hogy a szomszédos atomok viszonylagos elmozdulásának a négyzetes középértéke az instabilitási hőmérsékleten is kis értékű

$$\frac{\sqrt{\bar{u}_s^2}}{l_s} = \frac{\sqrt{y(\theta_s)}}{al(\theta_s)} = \frac{1}{ar_0 + \frac{3}{2}} \approx 0{,}13 \qquad (ar_0 = 6). \tag{3.3.42}$$

Az $\omega_{0L} \ll \theta \ll D$ hőmérsékleti tartományban $y \ll 1$, és a (3.3.33) self-consistens egyenlet megoldását

$$y = \frac{\theta}{D}\left\{1+\frac{\theta}{D}+\frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}\left(1+\frac{\theta}{D}\right)-\frac{P^*}{2}\right\} \tag{3.3.43}$$

alakban írhatjuk fel. E megoldás felhasználásával a lineáris lánc ω_k renormált rezgési frekvenciájára, l hosszára, α_T lineáris hőtágulási együtthatójára, $\frac{1}{N}E$ belső energiájára és c_p állandó nyomáson mért fajhőjére az

$$\omega_k^2 = \omega_{0k}^2\left\{1+\frac{P^*}{2}-\frac{\theta}{D}\left[1+\frac{1}{2}\frac{\theta}{D}+\frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}-\frac{P^*}{2}\right]\right\}, \tag{3.3.44}$$

$$l = r_0\left\{1-\frac{P^*}{36}+\frac{1}{4}\frac{\theta}{D}\left[1+\frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}+\frac{\theta}{D}-\frac{11}{18}P^*\right]\right\}, \tag{3.3.45}$$

$$\alpha_T = \frac{k}{l}\frac{r_0}{4D}\left\{1+2\frac{\theta}{D}-\frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}-\frac{11}{18}P^*\right\}, \tag{3.3.46}$$

$$\frac{1}{N}E = -\frac{D}{2} + \theta\left\{1 + \frac{1}{4}\frac{\theta}{D} + \frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2} - \frac{P^*}{4}\left(1 + 2\frac{\theta}{D}\right)\right\}, \tag{3.3.47}$$

$$C_p = k\left\{1 - \frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2} + \frac{1}{2}\frac{\theta}{D}(1 + P^*)\right\} \tag{3.3.48}$$

kifejezéseket vezethetjük le. Megjegyezzük, hogy a relatív elmozdulások négyzetes középértékére (3.3.43), a lineáris hőtágulási együtthatóra (3.3.46) nyert kifejezések megegyeznek a [143] dolgozatban ezekre a mennyiségekre kapott perturbációs sorfejtések első tagjaival, míg a c_p fajhő (3.3.48) kifejezésében szereplő magasabb rendű járulékos tagok együtthatói mások, mint az idézett dolgozatban, amit az magyaráz, hogy a belső energia kifejezésében a pszeudoharmonikus közelítés nem veszi figyelembe az anharmonicitás köbös tagjából eredő, a perturbációszámítás második közelítésében fellépő járulékos tagokat.

Könnyen előállítható a kritikus hőmérséklet és a kritikus nyomás kifejezése is a $P^* \ll 1$ feltétel mellett. Korábban láttuk azonban, hogy e mennyiségeket fel tudjuk analitikus alakban írni a $P^* \ll 1$ közelítés felhasználása nélkül is.

Az elvégzett numerikus számítások eredményei és a fentebb levezetett aszimptotikus formulák jól megegyeznek egymással $P^* \ll 1$ esetében.

b) Az alacsony hőmérsékletek ($\theta \ll \omega_{0L}$) esete

Mint láttuk, a lineáris lánc self-consistens egyenlete az alacsony hőmérsékletek határesetében a (3.3.34) egyenlet alakjában írható fel. Ennek az egyenletnek valós megoldása akkor van, ha $\lambda > \lambda_0$ és ha $\theta \leqq \theta_s$, ahol θ_s az előzőekben már bevezetett instabilitási hőmérséklet és λ_0 az atomok dimenzió nélküli kötési paraméterének azon értéke, amelynek esetében az instabilitási hőmérséklet zérussal válik egyenlővé. Vagyis $\lambda < \lambda_0$ esetében a kristálynak a $T = 0\,^\circ\mathrm{K}$ hőmérsékleten sincs stabil állapota. A θ_s és λ_0 mennyiségeket a (3.3.34) egyenlet és annak derivált egyenlete, mint egyenletrendszer megoldásából határozhatjuk meg:

$$\theta_s = \frac{\omega_{0L}}{\pi e}\sqrt{\frac{6}{e}(\lambda - \lambda_0)}; \quad \lambda_0 = \frac{e}{2}\left\{1 - \left(\frac{e}{2}\right)^2 P^*\right\}. \tag{3.3.49}$$

A (3.3.34) egyenlet megoldását $\theta \lesssim \theta_s$ esetében

$$y(\theta \lesssim \theta_s) = 2\left\{1 + \frac{e^2}{2}P^* - \frac{4}{e}(\lambda - \lambda_0) - \sqrt{\frac{4}{e}(\lambda - \lambda_0)(1 - \theta^2/\theta_s^2)}\left[1 - \frac{8}{e}(\lambda - \lambda_0)\right] + \right.$$
$$\left. + \frac{4}{e}(\lambda - \lambda_0)(1 - \theta^2/\theta_s^2)\right\} \tag{3.3.50}$$

alakban írhatjuk fel. A fentiekből következik, hogy ha $\lambda \geqq \lambda_0$, akkor létezik olyan pozitív instabilitási hőmérséklet $\theta_s \approx (\lambda - \lambda_0)^{1/2} > 0$, amely hőmérsékletérték alatt a (3.3.34) self-consistens egyenlet gyökei valósak, de amely hőmérsékletérték felett a gyökök komplex mennyiségek. Ha azonban $\lambda < \lambda_0$, akkor a (3.3.34) egyenlet gyökei minden hőmérsékleten komplex mennyiségek, és így a lineáris láncnak egyáltalában nincs stabil állapota. Láthatjuk tehát, hogyha a lineáris lánc atomjainak

nullponti energiája elég nagy, $\frac{\omega_{0L}}{2\pi} > \frac{D}{2}$, akkor a láncnak nincs stabil állapota még a $T=0\,°K$ hőmérsékleten sem.

Az instabilitási hőmérséklet közelében $\theta \lesssim \theta_s$ a fizikai mennyiségekre az alábbi formulákat vezethetjük le:

$$\omega_k^2 = \left(\frac{\omega_{0k}}{e}\right)^2 \left\{1 - \frac{e^2}{2} P^* + \frac{8}{e}(\lambda - \lambda_0) + \frac{4}{\sqrt{e}} \sqrt{(\lambda - \lambda_0)(1 - \theta^2/\theta_s^2)}\right\}, \tag{3.3.51}$$

$$l = \frac{3}{2} r_0 \left\{1 + \frac{7e^2}{27} P^* - \frac{8}{3e}(\lambda - \lambda_0) - \frac{4}{3\sqrt{e}} \sqrt{(\lambda - \lambda_0)(1 - \theta^2/\theta_s^2)}\right\}, \tag{3.3.52}$$

$$\alpha_T = \frac{k}{L}\frac{\partial L}{\partial \theta} = \frac{k r_0}{6l}\frac{\theta}{\omega_{0L}^2}\frac{12\pi^2}{\sqrt{(\lambda - \lambda_0)(1 - \theta^2/\theta_s^2)}}, \tag{3.3.53}$$

$$\frac{1}{N} E = -\frac{D}{2} + \frac{\omega_{0L}}{\pi} \{0{,}8 - 1{,}25 P^* + 0{,}6(\lambda - \lambda_0) - 0{,}6(\lambda - \lambda_0)^{3/2}(1 - \theta^2/\theta_s^2)^{1/2} -$$

$$- 0{,}3(\lambda - \lambda_0)(1 - \theta^2/\theta_s^2)\}, \tag{3.3.54}$$

$$C_p = k \frac{2\pi}{3}\frac{3\theta}{\omega_{0L}} \left\{1 + 2\sqrt{\frac{\lambda - \lambda_0}{1 - \theta^2/\theta_s^2}}\right\}. \tag{3.3.55}$$

Megjegyezzük, hogy az alacsony hőmérsékletek határesetében, éppen úgy, mint a magas hőmérsékletek határesetében, a lineáris lánc hossza és belső energiája véges marad, ha $\theta \to \theta_s$, míg ezen mennyiségek deriváltjai, a lineáris hőtágulási együttható (3.3.53) és az állandó térfogaton mért fajhő (3.3.55) a végtelenhez tartanak, ha $\theta \to \theta_s$.

Érdemes továbbá megjegyezni, hogy a szomszédos atomok relatív elmozdulásának a négyzetes középértéke az alacsony hőmérsékletek határesetében is kis értékű marad az instabilitási hőmérsékleten is

$$\frac{\sqrt{\bar{u}_s^2}}{l_s} = \frac{\sqrt{y(\theta_s)}}{a l(\theta_s)} = \frac{\sqrt{2}}{a r_0 + 3} \approx 0{,}13 \qquad (a r_0 = 6). \tag{3.3.56}$$

Ha $\omega_{0L} \ll D$ és $\lambda \gg 1$, akkor $y \ll 1$ és a (3.3.34) self-consistens egyenlet megoldását

$$y = \frac{1}{\lambda}\left\{1 + \frac{1}{2\lambda} + \gamma\left(1 + \frac{2}{\lambda}\right) - \frac{P^*}{4}\left(1 + \frac{2}{\lambda}\right)\right\} \tag{3.3.57}$$

alakban írhatjuk fel. E megoldás felhasználásával a fizikai mennyiségekre az alábbi kifejezéseket nyerhetjük:

$$\omega_k^2 = \omega_{0k}^2 \left\{1 + \frac{P^*}{2} - \frac{1}{\lambda}(1 + \gamma - P^*)\right\}, \tag{3.3.58}$$

$$l = r_0 \left\{1 - \frac{P^*}{36} + \frac{1}{4}\frac{\omega_{0L}}{\pi D}\left[1 + \frac{\omega_{0L}}{2\pi D} + \frac{\pi^2}{3}\frac{\theta^2}{\omega_{0L}^2}\left(1 + \frac{2\omega_{0L}}{\pi D}\right) - \frac{13}{36} P^*\right]\right\}, \tag{3.3.59}$$

$$\alpha_T = \frac{k r_0}{6l}\frac{\theta}{\omega_{0L}}\frac{\pi}{D}\left\{1 + \frac{2\omega_{0L}}{\pi D}\right\}, \tag{3.3.60}$$

$$\frac{1}{N}E = -\frac{D}{2} + \frac{\omega_{0L}}{\pi}\left\{1 - \frac{1}{4}\frac{\omega_{0L}}{\pi D} + \frac{\pi^2\theta^2}{3\omega_{0L}^2}\left(1 + 2\frac{\omega_{0L}}{\pi D}\right)\right\}, \tag{3.3.61}$$

$$C_p = k\frac{2\pi}{3}\frac{\theta}{\omega_{0L}}\left\{1 + 2\frac{\omega_{0L}}{\pi D}\right\}. \tag{3.3.62}$$

Megjegyezzük, hogy a (3.3.58)—(3.3.62) kifejezések a gyengén anharmonikus lineáris lánc tulajdonságait jellemzik az alacsony hőmérsékletek határesetében. A perturbációszámítás szokásos módszereit alkalmazva ez esetben ezeket a kifejezéseket kell megkapnunk.

Megjegyezzük továbbá, hogy a korábban összefoglalt numerikus számítások eredményei és a fentiekben levezetett aszimptotikus formulák az alacsony hőmérsékletek határesetében is jó megegyezést mutatnak, ha $P^* \ll 1$.

*

Kitűzött célunknak megfelelően a pszeudoharmonikus közelítésben részletesen tárgyaltuk az anharmonikus lineáris láncot, mint egy leegyszerűsített, könnyen számolható modellt. A lineáris láncban csak a közvetlenül szomszédos atomok párkölcsönhatását vettük figyelembe, és az atomok közötti kölcsönhatást egy modellpotenciál, a Morse-potenciál segítségével írtuk le. Az anharmonikus kristályok dolgozatunk 2. fejezetében kidolgozott self-consistens elméletének alkalmazása lehetővé tette, hogy a pszeudoharmonikus közelítésben széles hőmérsékleti és nyomáshatárok között vizsgáljuk a lineáris lánc tulajdonságait.

Mint láttuk, a statisztikus mechanika Green-függvényes módszerének felhasználásával levezethetjük a lineáris lánc (3.1.36) self-consistens egyenletét, amely egyenlet megoldásának felhasználásával adott paraméterértékek mellett — λ kötési állandó, T hőmérséklet és P nyomás, illetve L hosszúság — számos fizikai mennyiséget kiszámíthatunk. Dolgozatunkban példaképpen kiszámítottuk a lineáris lánc rezgési frekvenciáját, a szomszédos atomok viszonylagos elmozdulásának négyzetes középértékét, a rendszer belső energiáját, fajhőjét, a lineáris lánc hosszát és lineáris hőtágulási együtthatóját, mint a hőmérséklet és a nyomás függvényét állandó nyomás esetében, illetve a lánc végein fellépő nyomást a hőmérsékletnek és a lánc hosszúságának függvényében, ha a lineáris lánc hossza rögzített. Láttuk, hogy a numerikus számítások eredményei jól megegyeznek a kis nyomások határesetében analitikus alakban nyert eredményeinkkel. Jó egyezést mutatnak eredményeink a megfelelő határesetekben a perturbációszámítás szokásos módszereivel nyert eredményekkel is [8], [24], [140], [143].

Tekintsük át röviden, hogy a kidolgozott self-consistens elmélet alkalmazása a lineáris lánc esetében milyen fizikai követelményekre vezet.

Mint láttuk, a lineáris lánc (3.1.36) self-consistens egyenletének általában több valós megoldása van. Mint „fizikai" megoldást azt a megoldást választottuk ki, amely átmegy a harmonikus feladat megoldásába, ha a potenciális energia sorfejtésének az anharmonikus tagjai a zérushoz tartanak. Az így kiválasztott megoldás, y_1 leírja a lineáris láncot egy stabil, S_1 állapotban. Megjegyezzük, hogy eredményeink szerint az S_1 stabil állapot nem lép fel még a $T=0$ °K hőmérsékleten sem, egyrészt, ha a lánc atomjai túlságosan gyengén kötöttek ($\lambda < \lambda_0$), ebben az esetben az atomok nullponti energiája elég nagy ahhoz, hogy a stabil állapot kialakulását megakadályozza; másrészt, ha a láncra elegendően nagy húzóerő (negatív nyomás) hat, amikor szemléletünknek is megfelelően a lineáris lánc „szétszakad".

Láttuk azonban, hogy az S_1 stabil állapot, ha a rendszerre ható nyomás nem túlságosan nagy ($P<P_c$), csak egy meghatározott hőmérsékletig, a $T_s(P)$ instabilitási hőmérsékletig létezik. A $T_s(P)$ instabilitási hőmérsékletnél a (3.1.36) self-consistens egyenlet két valós gyöke: az S_1 stabil állapotot leíró y_1 megoldás és az S_2 instabil állapotot leíró y_2 megoldás egybeesik, majd $T>T_s(P)$ esetében e két gyök egy komplex gyökpárrá válik. Egy egyszerű módszer segítségével könnyen meg tudjuk határozni numerikusan (lásd 3.2. és 3.3. ábra), illetve $P^+\ll 1$ esetében analitikus alakban is (3.3.35), (3.3.49) az instabilitási hőmérsékletet. Eredményeink alapján néhány megjegyzést kívánunk tenni az instabilitási hőmérséklet fizikai jelentését illetően. Jól ismert tény az, hogy jóllehet a lineáris lánc atomjainak az egyensúlyi helyzettől való átlagos elmozdulása nagy: $\sqrt{\langle u_N^2\rangle}/l\sim\sqrt{N}\gg 1$, az atomok relatív átlagos elmozdulása, mint láttuk, mégis kicsi: $[\langle(u_n-u_{n-1})^2\rangle]^{\frac{1}{2}}/l\ll 1$. Ez a tény megmutatja, hogy a lineáris láncban létezik a közeli rend, és ebben az értelemben a lineáris láncot úgy tekinthetjük, mint az atomok kötött rendszerét, amelyben a kollektív gerjesztések, a fononok terjedhetnek [7]. A hőmérséklet növekedésével a fononok száma is növekszik, vagyis növekszik a szomszédos atomok viszonylagos elmozdulásának az amplitúdója. Az a tény, hogy $T>T_s(P)$ esetében a (3.1.36) self-consistens egyenletnek az S_1 stabil állapotnak megfelelő y_1 megoldása — az y_2 megoldással együtt — egy komplex megoldáspárrá válik, arra vezet, hogy a rezgések frekvenciája ugyancsak komplex mennyiség lesz, és ennek következtében az atomok relatív elmozdulása a t idő függvényében végtelenné válik: $[\langle(u_n-u_{n-1})^2\rangle]^{1/2}\sim e^{\gamma t}(\gamma>0)$. Tehát a lineáris lánc, mint az atomoknak a kölcsönhatási potenciál vonzó része által létrehozott kötött állapota, kis nyomások esetében ($P<P_c$) a $T_s(P)$ instabilitási hőmérsékleten instabillá válik a kollektív gerjesztések — a self-consistens fononok terjedése vonatkozásában.

Mint láttuk, ha $T\to T_s(P)$, a lineáris lánc hossza (3.3.38), (3.3.52) és belső energiája (3.3.39), (3.3.54) véges értékhez tart, míg e mennyiségek hőmérséklet szerinti deriváltjai, a lineáris hőtágulási együttható (3.3.40), (3.3.53) és a fajhő (3.3.41), (3.3.55) a végtelenhez tartanak. Megjegyzésre érdemes az az eredményünk is, hogy a szomszédos atomok viszonylagos elmozdulásának négyzetes középértéke az instabilitási hőmérsékleten is ($T=T_s(P)$) lényegesen kisebb, mint az atomok egyensúlyi távolsága az adott hőmérsékleten (3.3.42), (3.3.56).

Mint a 3.1. ábrából láthatjuk, $P>0$ esetében fellép egy másik, S_3 stabil állapot is, amelyet az y_3 megoldás jellemez. Megjegyezzük azonban, hogy az általunk használt egyfázisú modell esetében ez az állapot is a lineáris láncnak egy kötött állapota, amelyben azonban a szomszédos atomok viszonylagos elmozdulásának négyzetes középértéke lényegesen nagyobb, mint az S_1 állapotban. $P<0$ esetében második stabil állapot nem lép fel, ebben az esetben, ha $T>T_s(P)$, a lineáris lánc (3.1.36) self-consistens egyenletének csak komplex megoldásai vannak.

A fentieket úgy értelmezhetjük, hogy a $T=T_s(P)$ hőmérsékletnél egy elsőrendű fázisátalakulás zajlik le, amikor is a lineáris lánc egy S_1 stabil állapotból átmegy egy S_3 stabil állapotba, ha $0<P<P_c$.

A P_c kritikus nyomás fellépte a lineáris lánc rezgési instabilitási tartományának végét jelenti: a rácsrezgések ez esetben már nem tudják a lineáris láncot, mint az atomok kötött állapotát lerombolni, amelyet ez esetben a nyomás, mint külső tér stabilizál, limitálva az atomok rezgési amplitúdóit.

A rögzített végű lineáris lánc esetében az instabilitás jelensége nem lép fel,

ebben az esetben a lineáris lánc (3.1.36) self-consistens egyenletének minden hőmérséklet- és nyomásérték mellett van valós megoldása. A fent elmondottak alapján érthető ez az eredményünk is. A lineáris lánc végein ez esetben fellépő nyomás a (3.2.7), illetve a (3.2.13) formuláknak megfelelően a hőmérséklettel gyorsan nő, és $T \sim T_s$ esetében $P > P_c$, és így a lineáris rács hosszának rögzítéséhez szükséges külső nyomás már képes a fentiek szerint a lineáris láncot stabilizálni.

A fentiekben röviden összefoglaltuk a lineáris lánc elméletét a pszeudoharmonikus közelítésben és kifejtettük, hogy eredményeink milyen fizikai képre vezetnek. A pszeudoharmonikus közelítés azonban nem veszi figyelembe a fononok csillapodására vezető rugalmatlan szórási folyamatokat. A továbbiakban a három-fonon rugalmatlan szórási folyamatokat figyelembe vevő effektív köbös anharmonikus közelítésben fogjuk vizsgálni az anharmonikus lineáris lánc tulajdonságait, és megnézzük, hogy a fononok véges élettartamának a figyelembevétele mennyiben befolyásolja eddigi eredményeinket.

B.

Az anharmonikus lineáris lánc elmélete az effektív köbös anharmonikus közelítésben

3.4. *A self-consistens egyenletrendszer*

Alkalmazzuk a (3.1.1) Hamilton-operátorral leírt lineáris rácsra dolgozatunk 2.5. pontjában kifejtett self-consistens elméletet. Ekkor a (2.5.1) egy-fonon Green-függvényre a (2.5.24) formulának megfelelően a

$$G_k(\omega) = \langle\langle A_k | A_k^+ \rangle\rangle_\omega = \frac{2\omega_k}{\omega^2 - \omega_k^2 - 2\omega_k \Pi_k(\epsilon_k)} \tag{3.4.1}$$

kifejezést nyerjük, ahol ω_k a lineáris lánc (3.1.20) képlettel megadott pszeudoharmonikus rezgési frekvenciája.

A (2.5.1) egy-fonon Green-függvény $\Pi_k(\epsilon_k)$ tömegoperátorát a renormált köbös anharmonikus kölcsönhatás első rendjében fogjuk kiszámítani, vagyis a tömegoperátor kifejezésében a betöltési számokat és a rezgési frekvenciákat a pszeudoharmonikus közelítésben vesszük számításba. Ekkor a tömegoperátort a

$$\Pi_k(\epsilon_k) \approx \Pi_k(\omega_k) = \frac{1}{8N} \frac{g^2(\theta, l)}{f^3(\theta, l)} \sum_{p,p'} \left\{ \frac{(n_p + n_{p'} + 1)(\omega_p + \omega_{p'})}{\omega^2 - (\omega_p + \omega_{p'})^2} - \right.$$

$$\left. - \frac{(n_p - n_{p'})(\omega_p - \omega_{p'})}{\omega^2 - (\omega_p - \omega_{p'})^2} \right\} \omega_k \omega_p \omega_{p'} \Delta(p + p' - k) \tag{3.4.2}$$

kifejezést adja meg, ahol $n_p = [\exp(\omega_p/\theta) - 1]^{-1}$.

Az $f(\theta, l)$ pszeudoharmonikus és a $g(\theta, l)$ effektív köbös anharmonikus erőállandót self-consistens módon határozzuk meg:

$$f(\theta, l) = \frac{1}{2} \tilde{\varphi}''(l); \quad g(\theta, l) = \frac{1}{2} \tilde{\varphi}'''(l), \tag{3.4.3}$$

ahol $\tilde{\varphi}(l)$ a (3.1.22) képlettel megadott self-consistens potenciál. A szomszédos atomok viszonylagos elmozdulásának a négyzetes középértékét (2.5.26)-nak megfelelően a (2.5.1) egy-fonon Green-függvény segítségével fejezhetjük ki:

$$\overline{u^2(l)} = \langle (u_n - u_{n-1})^2 \rangle = \frac{1}{2Nf(\theta, l)} \sum_k \frac{\omega_k}{\pi} \int_0^\infty d\omega \coth(\omega/2\theta)[-\operatorname{Im} G_k(\omega + i\delta)]. \tag{3.4.4}$$

Az ϵ_k renormált fonon frekvenciákat és a fononok Γ_k félértékszélességét a (2.5.27) és (2.5.28) formulák adják meg, amelyeket itt újra kiírunk:

$$\epsilon_k = \omega_k + \operatorname{Re} \Pi_k(\epsilon_k), \tag{3.4.5}$$

$$\Gamma_k = -\operatorname{Im} \Pi_k(\epsilon_k + i\delta). \tag{3.4.6}$$

A lineáris lánc állapotegyenlete, amely összefüggést állapít meg a lineáris lánc egyensúlyi paraméterei között, a (3.1.26) egyenlet alakjában írható fel.

A lineáris lánc F szabadenergiáját és E belső energiáját a (2.5.31), (2.5.33), (2.5.36), (3.1.28) kifejezések figyelembevételével

$$F = \theta \sum_k \{2 \sinh(\omega_k/2\theta)\} + \frac{N}{2} \{\tilde{\varphi}(l) - f(\theta, l)\overline{u^2(l)}\} + \tilde{F}_3(\theta), \tag{3.4.7}$$

$$E = \langle H \rangle = \frac{N}{2} \{\tilde{\varphi}(l) + f(\theta, l)\overline{u^2(l)}\} + 5\tilde{F}_3(\theta) \tag{3.4.8}$$

alakban írhatjuk fel, ahol

$$\tilde{F}_3(\theta) = = \frac{1}{6} \sum_k \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega (e^{\omega/\theta} - 1)^{-1} \frac{\omega^2 - \omega_k^2}{\omega_k} [-\operatorname{Im} G_k(\omega + i\delta)] \tag{3.4.9}$$

az effektív köbös anharmonicitás járuléka első rendben a szabadenergia kifejezéséhez.

A lineáris lánc tulajdonságait meghatározó self-consistens egyenletrendszer megoldásához meg kell adnunk az atomok közötti kölcsönhatás potenciálját, amelyet most éppen úgy, mint a pszeudoharmonikus közelítés számítása esetében, a (3.1.29) Morse-potenciálnak választunk meg az $ar_0 = 6$ paraméter-megválasztással.

A (3.4.4) egyenletben szereplő ω szerinti integrál a véges fononélettartam esetén nem számítható ki olyan egyszerűen, mint ahogy az a pszeudoharmonikus közelítés esetében kiszámítható volt, és kiszámítása gépi számítást igényel. A (3.4.4) egyenletre azonban fel tudunk írni analitikus kifejezést, ha az alacsony, illetve a magas hőmérsékletek határeseteit külön-külön számítjuk. Ekkor az összegezést a [24] dolgozatban adott módon elvégezve, a lineáris lánc (3.4.4) self-consistens egyenletét, a (3.4.5) renormált fonon frekvenciákat és a (3.4.6) fonon-félértékszélességeket a magas, illetve az alacsony hőmérsékletek határesetében az alábbi alakban írhatjuk fel:

a) a magas hőmérsékletek esete $\theta \gg \omega_L$.

$$\alpha_1^2 f\bar{u}^2 = \theta\left(1+\frac{1}{24}\frac{\alpha_1^2\omega_{0L}^2}{\theta^2}\right), \tag{3.4.10}$$

$$\epsilon_k^2 = \omega_{0k}^2 \frac{f(\theta, l)}{f}\left\{1-\theta\frac{g^2(\theta, l)}{f^3(\theta, l)}\right\} \equiv \omega_{0k}^2\alpha_1^2(\theta, l), \tag{3.4.11}$$

$$\Gamma_k(\epsilon_k) \approx \Gamma_k(\omega_k) = \theta\frac{g^2(\theta, l)}{16f^3(\theta, l)}\omega_L[1+\vartheta(\pi-kl)\vartheta(\pi+kl)], \tag{3.4.12}$$

ahol ω_L a maximális pszeudoharmonikus rezgési frekvencia.

b) az alacsony hőmérsékletek esete $\theta \ll \omega_L$.

$$\alpha_2 f\bar{u}^2 = \frac{\omega_{0L}}{\pi}\left\{1+\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{\theta}{\alpha_2\omega_{0L}}\right)^2\right\}, \tag{3.4.13}$$

$$\epsilon_k^2 = \omega_{0k}^2\frac{f(\theta\ l)}{f}\left[1-\frac{g^2(\theta, l)}{2f^3(\theta, l)}\frac{\omega_L}{\pi}\left(1+\frac{\pi^2}{3}\frac{\theta^2}{\omega_L^2}\right)\right] \equiv \omega_{0k}^2\alpha_2^2(\theta, l). \tag{3.4.14}$$

Mint a (3.4.11) és (3.4.14) kifejezésekből láthatjuk, a frekvencia renormálása $\alpha_i(\theta, l)$ $(i=1, 2)$ az adott közelítésben csupán az erőállandó renormálására vezet, és a renormálás k-tól nem függ.

A továbbiakban a magas hőmérsékletek és az alacsony hőmérsékletek esetét külön fogjuk vizsgálni. Éppen úgy, mint a pszeudoharmonikus közelítés tárgyalásakor, először a rögzített hosszúságú lineáris lánc esetét fogjuk vizsgálni, és azután tanulmányozzuk azt az esetet, amikor a lineáris láncra állandó nyomás hat.

3.5. *A rögzített hosszúságú lineáris lánc*

Vizsgáljuk meg először azt az esetet, mikor a lineáris lánc hossza rögzített, $L=\text{const}$. Rögzítsük a lánc hosszát például úgy, hogy $l=r_0$ legyen. Ilyen megválasztás esetén a self-consistens potenciált a (3.2.1), a lineáris lánc állapotegyenletét a (3.2.2), a pszeudoharmonikus frekvencia renormálási tényezőit a (3.2.3) kifejezések adják meg, míg az effektív köbös erőállandóra a

$$g(\theta, l) = \frac{g}{3}e^{y/2}\{4e^{3y/2}-1\} \tag{3.5.1}$$

kifejezést nyerjük, ahol $g=(1/2)\,\varphi'''(r_0) = -3Da^3$.

a) A magas hőmérsékletek esete $(\theta \gg \omega_L)$

A (3.2.3) és (3.5.1) kifejezéseket (3.4.11) figyelembevételével behelyettesítve a (3.4.10) egyenletbe, a lineáris lánc self-consistens egyenletét az effektív köbös közelítésben a magas hőmérsékletek határesetében

$$\lambda_1(y-\lambda_1\eta)(2e^{2y}-e^{y/2})\left[1-\frac{1}{2\lambda_1}e^{-2y}\frac{(4-e^{-3y/2})^2}{(2-e^{-3y/2})^3}\right] = 1 \tag{3.5.2}$$

alakban írhatjuk fel, ahol $\lambda_1=\theta/D$ és $\eta=(\omega_{0L}^2/24D^2)\ll 1$. Könnyen belátható, hogy a (3.5.2) self-consistens egyenletnek minden hőmérséklet mellett van valós megoldása az $y>0$ változóra, vagyis ugyanaz a helyzet áll fenn, mint a pszeudoharmonikus közelítés (3.2.4) self-consistens egyenlete esetében. A perturbációszámítás szokásos módszereivel nyert eredményeknek az az eset felel meg, amikor $\theta\ll D$, de ekkor $y\ll 1$, és a megoldást

$$y=\frac{\theta}{D}\left\{1+\frac{\theta}{D}+\frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}\left(1-\frac{7}{2}\frac{\theta}{D}\right)\right\} \tag{3.5.3}$$

alakban írhatjuk fel. A (3.5.3) megoldás felhasználásával a (3.4.11) renormált fonon frekvenciára, a fononok (3.4.12) félértékszélességre és a (3.4.8) belső energiára az

$$\epsilon_k^2=\omega_{0k}^2\left\{1-\frac{\theta}{D}\left[1-\frac{131}{8}\frac{\theta}{D}\right]\right\}, \tag{3.5.4}$$

$$\frac{\Gamma_k}{\epsilon_L}=\frac{9}{8}\frac{\theta}{D}\left\{1-\frac{13}{4}\frac{\theta}{D}\right\} \qquad (|kl|<\pi), \tag{3.5.5}$$

$$\frac{1}{N}E=-\frac{D}{2}+\theta\left(1+\frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}\right)-\frac{1}{8}\frac{\theta}{D} \tag{3.5.6}$$

kifejezéseket nyerjük, amelyek és a fajhő $c_v=(k/N)(\partial E/\partial\theta)$ kifejezése megegyezik a perturbációs sorfejtés alacsonyabb rendű tagjaival [140], [24]. (Megjegyezzük, hogy az idézett dolgozatokban a következő paramétereket használták: $\gamma=f=Da^2$; $\delta^2/\gamma^3=9/D$; $\varepsilon/\gamma^2=7/D$.)

A lineáris lánc végein fellépő nyomásra a (3.2.2) és a (3.5.3) kifejezések felhasználásával a

$$P^*=9\frac{\theta}{D}\left\{1+\frac{9}{4}\frac{\theta}{D}+\frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}\left(1-\frac{\theta}{D}\right)\right\} \tag{3.5.7}$$

kifejezést vezettük le.

b) Az alacsony hőmérsékletek esete ($\theta\ll\omega_L$)

A (3.2.3) és a (3.5.1) kifejezéseket (3.4.14) figyelembevételével behelyettesítve a (3.4.13) egyenletbe, a lineáris lánc self-consistens egyenletét az alacsony hőmérsékletek határesetében az effektív köbös anharmonikus közelítésben

$$\lambda^2y^2(2e^{2y}-e^{y/2})\left[1-\frac{1}{2\lambda}e^{-y}\frac{(4-e^{-3y/2})^2}{(2-e^{-3y/2})^{5/2}}\left(1+\gamma\frac{e^{-2y}}{2-e^{-3y/2}}\right)\right]=$$

$$=1+2\gamma\left\{(2e^{2y}-e^{y/2})\left[1-\frac{1}{2\lambda}e^{-y}\frac{(4-e^{-3y/2})^2}{(2-e^{-3y/2})^{5/2}}\right]\right\}^{-1} \tag{3.5.8}$$

alakban írhatjuk fel, ahol $\lambda=\pi D/\omega_{0L}$ és $\gamma=(\pi^2\theta^2/3\omega_{0L}^2)\ll 1$. Ugyanúgy, mint a magas hőmérsékletek határesetében és a pszeudoharmonikus közelítésben a megfelelő egyenleteknek, a (3.5.8) self-consistens egyenletnek is minden hőmérsékleten van

az $y>0$ változóra valós megoldása. A perturbációszámítás szokásos módszereivel nyert eredményeknek az az eset felel meg, amikor $\lambda \gg 1$, akkor $y \ll 1$ és a (3.5.8) self-consistens egyenlet megoldását

$$y = \frac{1}{\lambda}\left\{1 + \frac{1}{2\lambda} + \gamma\left(1 + \frac{2}{\lambda}\right)\right\} \tag{3.5.9}$$

alakban írhatjuk fel. A (3.5.9) megoldás felhasználásával a (3.4.14) renormált rezgési frekvenciára és a (3.4.8) belső energiára az

$$\epsilon_k^2 = \omega_{0k}^2\left\{1 - \frac{1}{\lambda}\left[1 + \frac{45}{8}\frac{1}{\lambda} + \gamma\left(1 - \frac{8}{\lambda}\right)\right]\right\} \tag{3.5.10}$$

$$\frac{1}{N}E = -\frac{D}{2} + \frac{\omega_{0L}}{\pi}\left\{1 + 2{,}17\frac{1}{\lambda} + \gamma\left(1 - 0{,}38\frac{1}{\lambda}\right)\right\} \tag{3.5.11}$$

kifejezéseket nyerjük, amelyek és az állandó térfogaton mért fajhő kifejezése megegyeznek a [140] dolgozatban nyert perturbációs sorfejtés alacsonyabb rendű tagjaival.

A lineáris lánc végein fellépő nyomásra a (3.2.2) és a (3.5.9) kifejezések felhasználásával a

$$P^* = 9\frac{1}{\lambda}\left[1 + \frac{7}{4}\frac{1}{\lambda} + \gamma\left(1 + \frac{9}{2}\frac{1}{\lambda}\right)\right] \tag{3.5.12}$$

kifejezést vezettük le, amellyel kapcsolatban érdemes megjegyeznünk, hogy a lánc végein fellépő nyomás a nullponti rezgések következtében a zérustól különbözik $T=0\,°\mathrm{K}$ hőmérsékleten is.

3.6. *Az anharmonikus lineáris lánc állandó nyomás esetében*

Vizsgáljuk most azt az esetet, mikor a lineáris láncra állandó $P=\text{const.}$ nyomás hat. Ekkor a self-consistens potenciált a (3.3.5), a lánc hosszát a (3.3.6), a pszeudoharmonikus frekvencia renormálási tényezőit a (3.3.3), a szomszédos atomok relatív elmozdulásának négyzetes középértékét a (3.3.4) kifejezések adják meg, míg az effektív köbös erőállandóra a

$$g(0, l) = g\left\{\alpha^2 - \frac{P^*}{9}\right\} \tag{3.6.1}$$

kifejezést vezethetjük le, amelyet kis nyomások $P^* \ll 1$ esetén

$$g(0, l) = ge^{-x}\left\{1 + \frac{7}{18}P^*\right\} \tag{3.6.2}$$

alakban is felírhatunk.

a) A magas hőmérsékletek esete ($\theta \gg \omega_L$)

A magas hőmérsékletek határesetében felhasználva a (3.4.11) kifejezést a lineáris lánc (3.4.10) self-consistens egyenletét közelítőleg felírhatjuk

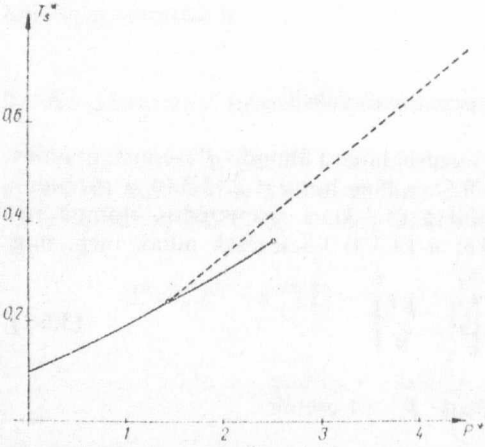
$$\alpha^2 y(\alpha) = T^* \left\{ \left[1 - T^* D \frac{g^2(\theta, l)}{f^3(\theta, l)} \right]^{-1} + \frac{1}{24} \left(\frac{\alpha\pi}{\lambda T^*} \right)^2 \right\} \tag{3.6.3}$$

alakban. Ha az erősen kötött atomokból felépített lineáris lánc vizsgálatára szorítkozunk, amikor is $\lambda \gg 1$, a (3.3.3) és a (3.5.1) kifejezések felhasználásával a (3.6.3) egyenletet átírhatjuk

$$\left[1 - \left(\frac{P^*}{3T^*} - B \right) y \right]^2 e^y - \frac{y}{T^*} \left[1 - \left(\frac{P^*}{6T^*} - B \right) y \right] = 0 \tag{3.6.4}$$

alakba, ahol $B = 0{,}5\{2 + [1 + (2P^*/3)e^y]^{-1/2}\}^2$.

A (3.6.4) self-consistens egyenletet numerikus módszerrel, gépi számítással oldottuk meg, és annak alapján tanulmányoztuk az egyenlet és annak megoldása tulajdonságait. Foglaljuk röviden össze eredményeinket. A T_s^* instabilitási hőmérsékletet, mint a P^* redukált nyomás függvényét, a 3.6. ábrán mutatjuk be. Ha $P^* \leqq P_1^* \approx 1{,}5$, a lineáris láncnak csak egy stabil állapota van, amely a $T^* \leqq T_s^*(P^*)$ hőmérsékleti tartományban létezik, ha viszont $T^* > T_s^*(P^*)$, a lineáris láncnak stabil állapota nincs. A $P_1^* \leqq P^* \leqq P_c^*$ nyomástartományban, ha $T^* > T_s^*(P^*)$, a lineáris láncnak van egy második stabil állapota is, amelyben azonban a szomszédos atomok relatív elmozdulásának a négyzetes középértéke lényegesen nagyobb, mint a $T^* \leqq T_s^*(P^*)$ hőmérsékleti tartományban létező S_1 első stabil állapotban. A P_c^* kritikus nyomást az S_1 első stabil állapot rezgési instabilitásának a megszűnte jellemzi. A magas hőmérsékletek határesetében a P_c^* kritikus nyomásra és a T_c^* kritikus hőmérsékletre a $P_c^* \approx 2{,}5$ és a $T_c^* \approx 0{,}37$ értékeket nyertük. Összehasonlítva a kritikus paramétereknek a fononok csillapodása figyelembevételével kapott értékeit azokkal az értékekkel, amelyeket e mennyiségekre a pszeudoharmonikus közelítésben nyertünk (3.3.26), (3.3.27), láthatjuk, hogy a csillapodás figyelembevételével a kritikus hőmérséklet értéke csökkent, míg a kritikus nyomás értéke lényegesen megnőtt.



3.6. ábra. A lineáris lánc T_s^* redukált instabilitási hőmérséklete a P^* redukált nyomás függvényében ($\theta \gg \omega_D$; $\lambda \gg \lambda_0 \approx 6{,}8$)

Ha azonban a nyomás $P^* \geqq P_1^*$, akkor a $T_d^*(P^*)$ hőmérsékletnél a lineáris lánc minden stabil állapota eltűnik. Ezt a hőmérsékletet, mint a nyomás függvényét a szaggatott vonal jelöli a 3.6. ábrán. A számítások megmutatták, hogy a $T^* > T_d^*(P^*)$, $P^* > P_1^*$ tartományban a (3.6.4) self-consistens egyenletnek csak komplex megoldásai vannak. A pszeudoharmonikus közelítés-

ben, mint az könnyen belátható, a $T_d^*(P^*)$ görbét a $P^*=0$ egyenes írja le. Megjegyezzük, hogyha $T^* \to T_d^*(P^*)$, a második stabil állapotot leíró megoldás $y_3 \to \infty$.

Hasonlóan, mint a pszeudoharmonikus közelítésben, ha feltételezzük, hogy a lineáris láncra ható nyomás kicsiny: $P^* \ll 1$, számításainkat analitikusan is elvégezhetjük, és eredményeinket analitikus alakban is felírhatjuk.

A (3.4.11), (3.3.28) és (3.6.2) kifejezések felhasználásával a magas hőmérsékletek határesetében a lineáris lánc (3.4.10) self-consistens egyenletét a

$$\lambda_1(y-\lambda_1\eta)\left[1-\frac{9}{2\lambda_1}e^y+\frac{P^*}{2}e^y\left(1+\frac{2}{\lambda_1}e^y\right)\right]=e^y \tag{3.6.5}$$

alakban írhatjuk fel, ahol $\lambda_1=D/\theta$; $\eta=(\omega_{0L}^2/24D^2)\ll 1$. A (3.6.5) egyenletnek valós megoldása $\theta \leqq \theta_s$ esetében van, ahol θ_s az instabilitási hőmérséklet, amelyet a már többször alkalmazott módszer szerint határozhatunk meg:

$$\theta_s=\frac{D}{10}(1+0{,}95P^*-10\eta). \tag{3.6.6}$$

A θ_s insatabilitási hőmérséklet környezetében a (3.6.5) self-consistens egyenlet megoldását.

$$y(\theta \lesssim \theta_s)=0{,}37+0{,}25P^*+10\eta-0{,}7\sqrt{1-\theta/\theta_s} \tag{3.6.7}$$

alakban írhatjuk fel, a rezgési frekvenciára pedig az

$$\epsilon_k^2=\frac{\omega_{0k}^2}{4}\left[1+0{,}2P^*-10\eta+1{,}8\sqrt{1-\theta/\theta_s}+2{,}3(1-\theta/\theta_s)\right] \tag{3.6.8}$$

kifejezést nyertük. Láthatjuk, hogy mindkét mennyiség komplex mennyiséggé válik, ha $\theta > \theta_s$, ami a rendszer instabilitását jelenti. Mint korábban láttuk, a pszeudoharmonikus közelítés ugyanerre a következtetésre vezet. Az instabilitási hőmérséklet környezetében a fononok csillapodását a

$$\frac{\Gamma_k}{\epsilon_L}=\frac{9}{8}\frac{\theta}{D}e^y\left[1-\frac{9}{2}\frac{\theta}{D}e^y\right]^{1/2} \approx 0{,}27 \qquad (|kl| \ll \pi) \tag{3.6.9}$$

kifejezéssel adhatjuk meg, ahol $\epsilon_L=\epsilon_k(kl=\pi)$.

A lineáris lánc hossza, amelyet a (3.3.31) és a (3.6.7) kifejezések segítségével számíthatunk ki, és a (3.4.8) belső energia, amelyet az

$$\frac{1}{N}E=-\frac{D}{2}+\theta_s\left[1{,}6\left(1-\frac{P^*}{2}\right)+\frac{1}{48}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta_s^2}-1{,}4\sqrt{1-\theta/\theta_s}-0{,}8(1-\theta/\theta_s)\right] \tag{3.6.10}$$

kifejezéssel adunk meg az instabilitási hőmérséklet közelében, végesek maradnak, ha $\theta \to \theta_s$. A lineáris hőtágulási együttható

$$\alpha_T=\frac{k}{L}\frac{\partial L}{\partial \theta}=\frac{k}{l}\frac{3}{2aD}\frac{3}{\sqrt{1-\theta/\theta_s}}, \tag{3.6.11}$$

és az állandó nyomáson mért fajhő

$$C_p = \frac{k}{N}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}(E+PL)\right]_p = 0{,}8k\left(1+\frac{0{,}9}{\sqrt{1-\theta/\theta_s}}\right) \tag{3.6.12}$$

a végtelenhez tartanak, ha $\theta \to \theta_s$.

Abban a hőmérsékleti tartományban, amelyre a $\omega_L \ll \theta \ll D$ egyenlőtlenség áll fenn, $y \ll 1$ és a (3.6.5) self-consistens egyenlet megoldását

$$y = \frac{\theta}{D}\left[1+\frac{11}{2}\frac{\theta}{D}+\frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}\left(1+\frac{\theta}{D}\right)-\frac{P^*}{2}\right] \tag{3.6.13}$$

alakban írhatjuk fel. A (3.6.13) megoldás felhasználásával a renormált frekvenciára, a csillapodásra és a belső energiára az

$$\epsilon_k^2 = \omega_{0k}^2\left[1+\frac{P^*}{2}-\frac{\theta}{D}\left(\frac{11}{2}+5\frac{\theta}{D}+\frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}-\frac{3}{2}P^*\right)\right], \tag{3.6.14}$$

$$\frac{\Gamma_k}{\epsilon_L} = \frac{9}{8}\frac{\theta}{D}\left[1-\frac{13}{18}P^*+\frac{13}{4}\frac{\theta}{D}+\frac{1}{24}\frac{\theta}{D}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}\right] \qquad (|k| < \pi), \tag{3.6.15}$$

$$\frac{1}{N}E = -\frac{D}{2}+\theta\left[1+\frac{\theta}{D}+\frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}-\frac{P^*}{4}\left(1+\frac{26}{3}\frac{\theta}{D}\right)\right] \tag{3.6.16}$$

formulákat nyerjük. Megjegyezzük, hogy $\theta = \theta_s$ esetében a (3.6.14)—(3.6.16) formulák közelítőleg ugyanazokra a számértékekre vezetnek, mint amiket a $\theta \lesssim \theta_s$ feltétel felhasználásával levezetett (3.6.8)—(3.6.10) formulák felhasználásával ez esetben kapunk.

Megjegyezzük továbbá, hogy a (3.6.13) megoldás felhasználásával a fajhőre

$$C_p = k\left(1-\frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}+2\frac{\theta}{D}-\frac{19}{12}P^*\frac{\theta}{D}\right) \tag{3.6.17}$$

és a lineáris hőtágulási együtthatóra

$$\alpha_T = \frac{k}{l}\frac{3}{2aD}\left(1+11\frac{\theta}{D}-\frac{1}{24}\frac{\omega_{0L}^2}{\theta^2}-\frac{11}{18}P^*\right) \tag{3.6.18}$$

levezetett kifejezéseink, valamint a szomszédos atomok viszonylagos elmozdulása négyzetes középértékére ($\bar{u}^2 = y/a^2$) nyert (3.6.13) formulánk jól megegyezik a [143] dolgozatban a perturbációszámítás szokásos módszereivel nyert perturbációs sorfejtés első tagjaival.

b) Az alacsony hőmérsékletek esete ($\theta \ll \omega_L$)

Az alacsony hőmérsékletek határesetében dolgozatunkban csak a $P^* \ll 1$ eset tárgyalására szorítkozunk. A lineáris lánc (3.4.13) self-consistens egyenletét az alacsony hőmérsékletek határesetében a (3.3.28) és a (3.6.1) kifejezések felhasználásával

$$\lambda^2 y^2\left(1-\frac{9}{2\lambda}e^{y/2}\right) = e^y\left\{1+\lambda^2 y^2\left[\gamma\left(2+\frac{9}{2\lambda}e^{y/2}\right)-\frac{P^*}{2}\left(1-\frac{1}{4\lambda}e^{y/2}\right)\right]\right\} \tag{3.6.19}$$

alakban írhatjuk fel, ahol $\lambda = \pi D/\omega_{0L}$ és $\gamma = (\pi^2\theta^2/3\omega_{0L}^2) \ll 1$. A (3.6.19) egyenletnek valós megoldása $\lambda \gtrsim \lambda_0$ és $\theta \lesssim \theta_s$ esetében van. A λ_0 és a θ_s mennyiségeket a már többször is alkalmazott módon meghatározva, e mennyiségekre a

$$\theta_s = \frac{\omega_{0L}}{1{,}6\pi}\sqrt{\lambda - \lambda_0}\,; \quad \lambda_0 = 6{,}8(1 - 0{,}2P^*) \tag{3.6.20}$$

képletet nyerjük. A (3.6.19) self-consistens egyenlet megoldását az instabilitási hőmérséklet környezetében

$$y(\theta \lesssim \theta_s) = 0{,}5\{1 + 1{,}25P^* - (\lambda - \lambda_0) - 1{,}6\sqrt{(\lambda - \lambda_0)(1 - \theta^2/\theta_s^2)}\,[1 - (\lambda - \lambda_0)] +$$
$$+ 2{,}6(\lambda - \lambda_0)(1 - \theta^2/\theta_s^2)\} \tag{3.6.21}$$

alakban írhatjuk fel, a rezgési frekvenciára pedig az

$$\epsilon_k^2 = (0{,}3\omega_{0k})^2\{1 + 1{,}35P^* + 1{,}3(\lambda - \lambda_0) + 3\sqrt{(\lambda - \lambda_0)(1 - \theta^2/\theta_s^2)} -$$
$$- 2(\lambda - \lambda_0)(1 - \theta^2/\theta_s^2)\} \tag{3.6.22}$$

kifejezést nyerjük. Mind a két mennyiség komplex mennyiséggé válik, ha $\lambda < \lambda_0$, vagy ha $\theta > \theta_s$, ami a lineáris lánc adott állapotának instabilitását jelenti.

Az instabilitási hőmérséklet környezetében $\theta \lesssim \theta_s$ a lineáris lánc belső energiája, amelyet az

$$\frac{1}{N}E = -\frac{D}{2} + \frac{\omega_{0L}}{\pi}\{0{,}9 + 0{,}85P^* - 0{,}4(\lambda - \lambda_0) -$$
$$- 0{,}7[1 + 1{,}9(\lambda - \lambda_0)]\sqrt{(\lambda - \lambda_0)(1 - \theta^2/\theta_s^2)} - 0{,}4(\lambda - \lambda_0)(1 - \theta^2/\theta_s^2)\} \tag{3.6.23}$$

képlettel adhatunk meg, és a lineáris lánc hossza, amelyet a (3.3.31) és (3.6.21) kifejezések segítségével számíthatunk ki, végesek maradnak, ha $\theta \to \theta_s$, illetve ha $\lambda \to \lambda_0$. De ezen mennyiségek hőmérséklet szerinti deriváltjai, a lineáris hőtágulási együttható

$$\alpha_T = \frac{k}{al}\frac{\theta}{\omega_{0L}^2}\frac{3\pi^2}{\sqrt{(\lambda - \lambda_0)(1 - \theta^2/\theta_s^2)}}, \tag{3.6.24}$$

és az állandó nyomáson mért fajhő

$$C_p = k\frac{2\pi}{3}\frac{3\theta}{\omega_{0L}}\left(1 + \frac{0{,}9}{\sqrt{(\lambda - \lambda_0)(1 - \theta^2/\theta_s^2)}}\right) \tag{3.6.25}$$

a végtelenhez tartanak, ha $\lambda \to \lambda_0$, illetve ha $\theta \to \theta_s$.

Ha $\lambda \gg 1$, a (3.6.19) self-consistens egyenlet megoldása a következő alakban írható fel

$$y = \frac{1}{\lambda}\left\{1 + \frac{11}{4}\frac{1}{\lambda} + \gamma\left(1 + \frac{11}{\lambda}\right) - \frac{P^*}{4}\left(1 + \frac{17}{2\lambda}\right)\right\}, \tag{3.6.26}$$

amelyből leolvashatjuk, hogy ebben az esetben $y \ll 1$. A (3.6.26) megoldás felhasz-

nálásával a renormált frekvenciára és a lineáris lánc belső energiájára az

$$\epsilon_k^2 = \omega_k^2 \left\{ 1 + \frac{P^*}{2} - \frac{11}{2\lambda} \left(1 + \gamma - \frac{1}{44} P^* \right) \right\}, \tag{3.6.27}$$

$$\frac{1}{N} E = -\frac{D}{2} + \frac{\omega_{0L}}{\pi} \left[1 - \frac{7}{4\lambda} + \gamma \left(1 + \frac{2}{\lambda} \right) - \frac{11}{48} \frac{1}{\lambda} P^* \right] \tag{3.6.28}$$

képleteket nyerjük. Megjegyezzük, hogy ezekből a formulákból számított értékek $\theta = \theta_s$ esetében nem egyeznek meg olyan jól a (3.6.22) és (3.6.23) formulákból számított értékkel, mint amilyen jó egyezést találtunk a magas hőmérsékletek határesetében, ugyanis a most tárgyalt esetben y_s, mint láttuk, nem kicsi $y_s \approx 0{,}5$.

A fajhőre és a lineáris hőtágulási együtthatóra a

$$C_p = k \frac{2\pi}{3} \frac{\theta}{\omega_{0L}} \left(1 + \frac{2}{\lambda} \right), \tag{3.6.29}$$

$$\alpha_T = \frac{k}{al} \frac{\theta}{\omega_{0L}} \frac{\pi}{D} \left(1 + \frac{11}{\lambda} \right) \tag{3.6.30}$$

kifejezéseket vezethetjük le. A (3.6.26)—(3.6.30) formulák alkalmasak arra, hogy a perturbációszámítással kapható eredményekkel hasonlítsuk őket össze.

Végül érdemes megjegyezni, hogy a szomszédos atomok viszonylagos elmozdulásának a négyzetes középértéke kis mennyiségnek adódik:

$$\frac{\sqrt{\bar{u}_s^2}}{l_s} = \frac{\sqrt{y(\theta_s)}}{al(\theta_s)} \approx 0{,}1 \qquad (ar_0 = 6), \tag{3.6.31}$$

mind az alacsony, mind a magas hőmérsékletek esetében.

*

Láthatjuk, hogy az anharmonikus kristályoknak dolgozatunk 2. fejezetében kifejtett self-consistens elmélete viszonylag egyszerű módszert nyújt arra, hogy a lineáris lánc tulajdonságait széles hőmérsékleti és nyomáshatárok között vizsgáljuk. Számításainkat két közelítésben is elvégeztük, a pszeudoharmonikus közelítésben és a fononok csillapodását is figyelembe vevő effektív köbös közelítésben. E két közelítésben kapott eredményeinket összehasonlítva láthatjuk, hogy azok alapvonásaikban megegyeznek, jóllehet a számszerű értékekben természetszerűleg különbségek adódnak. Ezért nem érezzük szükségét a jelen fejezet 3. pontja végén összefoglalt elemzést még egyszer megismételni. A fellépő instabilitási jelenség behatóbb elemzését célszerűbbnek látszik a három dimenziós kristály tárgyalásával kapcsolatban elvégezni.

4. A háromdimenziós anharmonikus kristály

Az anharmonikus kristályoknak dolgozatunk 2.5. pontjában kifejtett self-consistens elmélete lehetővé teszi, hogy széles hőmérsékleti és nyomáshatárok között tanulmányozzuk elméletileg az anharmonikus kristályok tulajdonságait.

Mint azt a 2. fejezet 5. pontjában láttuk, a kristály tulajdonságait meghatározó self-consistens egyenletrendszer a kristályrács atomjainak a kölcsönhatási potenciálja ismeretében válik meghatározottá. Dolgozatunk 4. fejezetében a közvetlenül szomszédos atomok centrális párkölcsönhatását feltételezve végezzük el a számításokat. Ahhoz, hogy az általános elmélet alapján elvégzett számításaink konkrét, számszerű eredményekre vezessenek, meg kell választanunk a kristályrács típusát is. A lapcentrált köbös kristályrácsot választottuk ki, és számításainkat erre a rácstípusra vonatkoztatva végezzük el. Megjegyezzük, hogy a köbös rácsok közül egyedül a lapkoncentrált köbös rács bizonyul stabilnak [7] a közvetlenül szomszédos atomok centrális párkölcsönhatása feltételezése esetén.

Jóllehet ez a modell a reális kristályoknak meglehetősen szűk körére jelent jó közelítést, mégis célszerű ezt a modellt részletesen tanulmányozni. E modell esetében ugyanis a számítások viszonylag könnyen és áttekinthetően keresztülvihetők — bizonyos esetekben, mint látni fogjuk, analitikusan is —, és így következtetéseket vonhatunk le a reális anharmonikus kristályok tulajdonságaira. Megjegyezzük, hogy ezt a modellt részletesen tárgyalták a perturbációszámítás szokásos módszereinek felhasználásával is (lásd például [140]–[142], [144]–[145]), és vizsgálták a pszeudoharmonikus közelítésben [75] is.

A 4.1. pontban a 2.5. pontban levezetett általános érvényű formulákat alkalmazzuk kiválasztott modellünkre, és felírjuk a kristály tulajdonságait meghatározó self-consistens egyenletrendszert modellünkre vonatkoztatva. Az anharmonikus kristály tulajdonságait állandó térfogat esetén a 4.2. pontban, míg állandó nyomás esetén a 4.3. pontban tanulmányozzuk. A 4.4. pontban az instabilitási hőmérsékletet számítjuk ki pszeudoharmonikus közelítésben. Eredményeinket a 4.5. pontban összegezzük.

4.1. *A self-consistens egyenletrendszer*

Tekintsünk egy N számú, egyforma, M tömegű atomból felépített lapcentrált köbös kristályrácsot. Ha csak a közvetlenül szomszédos atomok centrális párkölcsönhatását vesszük figyelembe, a kristályrács Hamilton-operátorát adiabatikus közelítésben a

$$H = \sum_l{}' \frac{\vec{P}_l^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq m}{}' \varphi(|\vec{R}_l - \vec{R}_m|) \tag{4.1.1}$$

alakban írhatjuk fel, ahol $\vec{P}_l$ és $\vec{R}_l$ az l rácspontban elhelyezkedő atom impulzus-, illetve helyzetvektor operátora, $\varphi(|\vec{R}_l - \vec{R}_m|)$ a közvetlenül szomszédos atomok centrális párkölcsönhatási potenciálja. Az összegezés jele melletti vessző arra utal, hogy a második összegezést a z számú közvetlenül szomszédos atomra kell elvégezni. A lapcentrált köbös rács esetén $z = 12$.

Alkalmazzuk a (4.1.1) Hamilton-operátorral leírt lapcentrált köbös kristályrácsra az anharmonikus kristályoknak dolgozatunk 4.5. pontjában kifejtett self-consistens elméletét. Számításainkban az $u_l^\alpha = R_l^\alpha - l_\alpha$ elmozdulás-operátorokkal képzett $\langle\langle u_l^\alpha(t); u_{l'}^\beta(t')\rangle\rangle$ Green-függvény helyett célszerű a b_{kj}^+ fonon keltő és a b_{kj} fonon eltüntető operátorok $A_{kj} = b_{kj} + b_{kj}^+$ lineáris kombinációjából felépített $G_{kj}(t-t') = \langle\langle A_{kj}(t); A_{kj}^+(t')\rangle\rangle$ Green-függvényeket felhasználni. A (2.2.3)

és (2.2.4) kifejezések felhasználásával könnyen belátható, hogy az említett Green-függvények között az

$$\langle\langle u_l^\alpha(t); u_{l'}^\beta(t')\rangle\rangle = \frac{1}{MN}\sum_{kj}{}' \frac{e_{kj}^\alpha e_{kj}^\beta}{2\omega_{kj}} e^{ik(l-l')} G_{kj}(t-t') \tag{4.1.2}$$

összefüggés áll fenn.

A $G_{kj}(t-t')$ Green-függvény Fourier-transzformáltjára dolgozatunk 2.5. pontjában a (2.5.24) kifejezést nyertük, amit itt újra kiírunk:

$$G_k(\omega) \equiv \langle\langle A_k | A_k^+\rangle\rangle_\omega = \frac{2\omega_k}{\omega^2 - \omega_k^2 - 2\omega_k \Pi_k(\omega)}. \tag{4.1.3}$$

A (4.1.3) kifejezésben szereplő $\omega_k (k = \{\vec{k}, j\})$ frekvenciákat és a $\vec{e}_{kj}$ polarizációs vektorokat pszeudoharmonikus közelítésben (2.5.10)-nek megfelelően az

$$\omega_{kj}^2 e_{kj}^\alpha = \frac{1}{M}\sum_{l,\beta}{}' e_{kj}^\beta (1 - e^{ikl}) \frac{l_\alpha l_\beta}{l^2} f(0, l) \tag{4.1.4}$$

egyenlet határozza meg. Figyelembe véve, hogy csak a közvetlenül szomszédos atomok kölcsönhatását vesszük számításba, amikor is $|l|$ minden atomra azonos, a (4.1.4) egyenletet átírhatjuk az

$$\omega_{kj}^2 = \frac{f(0, l)}{M}\sum_{l}{}' \frac{(\vec{l}\vec{e}_{kj})}{l^2}(1 - e^{ikl}) = \frac{f(0, l)}{f}\omega_{0kj}^2 \tag{4.1.5}$$

alakba, ahol ω_{0kj} az f erőállandónak megfelelő harmonikus rezgési frekvencia ($P = 0$ esetében). Mint láthatjuk, ha csupán a közvetlenül szomszédos atomok kölcsönhatását vesszük figyelembe, akkor a frekvencia pszeudoharmonikus renormálása az erőállandó renormálására korlátozódik, és $\vec{k}$-tól nem függ. A $G_{kj}(\omega)$ egy-fonon Green-függvény tömegoperátorát a (2.5.19) és (2.5.25) formuláknak megfelelően

$$\Pi_k(\omega) = \sum_{p,p'} |\tilde{V}_3(-k, p, p')|^2 \frac{1}{2}\left\{\frac{(N_p + N_{p'})(\omega_p + \omega_{p'})}{\omega^2 - (\omega_p + \omega_{p'})^2} - \frac{(N_p - N_{p'})(\omega_p - \omega_{p'})}{\omega^2 - (\omega_p - \omega_{p'})^2}\right\} \tag{4.1.6}$$

alakban írhatjuk fel modellünk esetében, ahol $N_p = \langle A_p^+ A_p\rangle$.

Centrális párkölcsönhatás esetén a $|\tilde{V}_3|^2$ függvényt a (2.5.8) formulának és a [144] dolgozatnak megfelelően

$$|\tilde{V}_3(-k, p, p')|^2 = \frac{\Delta(\vec{p} + \vec{p}' - \vec{k})}{4M^3 N\omega_k\omega_p\omega_{p'}} g^2(0, l) F^2(-k, p, p') \tag{4.1.7}$$

alakban írhatjuk fel, ahol

$$F(\vec{k}j, \vec{k}_1 j_1, \vec{k}_2 j_2) = \sum_{\vec{n}}{}' (-1)^{\frac{d}{2}\vec{\tau}\vec{n}} (\vec{n}\cdot\vec{e}_{kj})(\vec{n}\cdot\vec{e}_{k_1 j_1})(\vec{n}\cdot\vec{e}_{k_2 j_2}) \times$$

$$\times \sin\left(\frac{d}{4}\vec{n}\cdot\vec{k}\right)\sin\left(\frac{d}{4}\vec{n}\cdot\vec{k}_1\right)\sin\left(\frac{d}{4}\vec{n}\cdot\vec{k}_2\right) \tag{4.1.8}$$

egy, a rácspontokra számított dimenzió nélküli összeg, $\vec{n} = \vec{l}/(d/2)$, d a rácsállandó, l a közvetlenül szomszédos atomok egyensúlyi távolsága, $2\pi\vec{\tau}$ a reciprokrács vektora.

A (4.1.5) és (4.1.7) egyenletekben szereplő $f(0, l)$ pszeudoharmonikus és $g(0, l)$ effektív köbös anharmonikus erőállandót self-consistens módon határozzuk meg:

$$f(0, l) = \tilde{\varphi}''(l); \quad g(0, l) = \tilde{\varphi}'''(l), \tag{4.1.9}$$

ahol $\tilde{\varphi}(l)$ a self-consistens potenciál, amelyet pszeudoharmonikus közelítésben számítunk ki. Ekkor (2.3.26) összefüggés alapján írhatjuk:

$$\langle \varphi(|\vec{R}_l - \vec{R}_m|)\rangle \approx \tilde{\varphi}(|\vec{l} - \vec{m}|) = \exp\left\{\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\langle (u_l^\alpha - u_m^\alpha)(u_l^\beta - u_m^\beta)\rangle \nabla_l^\alpha \nabla_l^\beta\right\} \varphi(|\vec{l} - \vec{m}|). \tag{4.1.10}$$

A self-consistens potenciál (4.1.10) kifejezése lényegesen egyszerűbb alakot ölt, ha a potenciál deriváltjainak a számításánál a [141] dolgozatban is felhasznált leading-term közelítést alkalmazzuk:

$$\nabla_l^{\alpha_1}\nabla_l^{\beta_1} \ldots \nabla_l^{\alpha_n}\nabla_l^{\beta_n}\varphi(l) \approx \frac{l_{\alpha_1} l_{\beta_1}}{l^2} \ldots \frac{l_{\alpha_n} l_{\beta_n}}{l^2}\varphi^{(2n)}(l), \tag{4.1.11}$$

ahol $\vec{m} = 0$ értéket vettük. A potenciális energia sorfejtésének csak a köbös és negyedrendű anharmonikus tagjait véve figyelembe, *Vo Hong Anh* megvizsgálta a fenti közelítés alkalmazhatóságát modellünk esetében [82], és megmutatta, hogy a (4.1.11) közelítésben elhanyagolt tagok figyelembevétele nem változtatja meg lényegesen a (4.1.11) közelítés alkalmazásával elvégzett számítások eredményeit. A (4.1.11) közelítést felhasználva a self-consistens potenciált

$$\tilde{\varphi}(l) \approx \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{1}{2}\, u^2(l)\right)^n \varphi^{(2n)}(l) \tag{4.1.12}$$

alakban írhatjuk fel, ahol $u^2(l)$ a szomszédos atomok relatív elmozdulásának négyzetes középértéke. Ezt a mennyiséget a (4.1.2), (4.1.3) Green-függvény segítségével tudjuk kiszámítani:

$$\overline{u^2(l)} = \frac{\langle [\vec{l}(\vec{u}_l - \vec{u}_0)]^2\rangle}{l^2} = \frac{1}{zf(0, l)\, N}\sum_k \omega_k \langle A_k^+ A_k\rangle =$$

$$= \frac{1}{zf(0, l)\, N}\sum_k{}' \omega_k \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\omega \coth(\omega/2\theta)\,[-\operatorname{Im} G_k(\omega + i\delta)]. \tag{4.1.13}$$

A (4.1.13) egyenlet levezetésekor figyelembe vettük, hogy $u^2(l)$ csak a szomszédos atomok egyensúlyi távolságától függ, és felhasználtuk a (4.1.5) kifejezést.

Az egyensúlyi rácsállandót $(d = l/\sqrt{2})$ a kristály (2.5.30) állapotegyenletéből számíthatjuk ki, amelyet esetünkben

$$P = -\frac{1}{3V}\sum_{l,\alpha} l_\alpha \left\langle \frac{\partial U}{\partial R_l^\alpha}\right\rangle = -\frac{zl}{6v}\tilde{\varphi}'(l) = -\frac{2\sqrt{2}}{l^2}\tilde{\varphi}'(l) \tag{4.1.14}$$

alakban írhatunk fel, ahol $v = V/N = l^3/\sqrt{2}$.

A (4.1.13) egyenlet a kristály self-consistens egyenlete, amelyet a (4.1.3), (4.1.5), (4.1.6), (4.1.7), (4.1.8), (4.1.9), (4.1.12) és (4.1.14) egyenletek, illetve kifejezések figyelembevételével kell megoldani, meghatározza a kristály egyensúlyi paramétereit. Az ϵ_k renormált fonon frekvenciákat és a fononok Γ_k csillapodását (2.5.27) és (2.5.28) alapján az

$$\epsilon_{kj} = \omega_{kj} + \operatorname{Re} \Pi_{kj}(\epsilon_{kj}); \quad \Gamma_{kj}(\epsilon_{kj}) = -\operatorname{Im} \Pi_{kj}(\epsilon_{kj} + i\delta) \tag{4.1.15}$$

formulák felhasználásával számíthatjuk ki.

Felhasználva a Hamilton-operátor (4.1.1) alakját és a kristály (4.1.13) self-consistens egyenletét, a kristály (2.5.31) belső energiáját és (2.5.36) szabadenergiáját célszerűen

$$E = \langle H \rangle = \frac{Nz}{2} \left\{ \tilde{\varphi}(l) + \frac{1}{2} f(0, l) \overline{u^2(l)} \right\} + 5\tilde{F}_3(\theta) \tag{4.1.16}$$

$$F = F_0 + \frac{Nz}{2} \left\{ \tilde{\varphi}(l) - \frac{1}{2} f(0, l) \overline{u^2(l)} \right\} + \tilde{F}_3(\theta) \tag{4.1.17}$$

alakban írhatjuk fel, ahol

$$F_0 = \theta \sum_k \ln \{2 \sinh (\omega_k / 2\theta)\}, \tag{4.1.18}$$

és az effektív köbös anharmonikus járulék a szabadenergia kifejezéséhez (2.5.33) alapján közelítőleg az

$$\tilde{F}_3(\theta) = -\frac{1}{6} \sum_{k, p, p'}' |\tilde{V}_3(k, p, p')|^2 \left\{ \frac{(1 + n_p)(1 + n_{p'})(1 + n_k) - n_p n_{p'} n_k}{\omega_p + \omega_{p'} + \omega_k} + \right.$$
$$\left. + \frac{n_k (1 + n_p + n_{p'}) - n_p n_{p'}}{\omega_p + \omega_{p'} - \omega_k} \right\} \tag{4.1.19}$$

formula segítségével adható meg, ahol $n_p = [\exp(\omega_p/\theta) - 1]^{-1}$. Megjegyezzük, hogy a belső energia és a szabadenergia ismeretében számos termodinamikai és rugalmas mennyiséget kiszámíthatunk a termodinamika, illetve a statisztikus mechanika jól ismert összefüggéseinek felhasználásával.

Láthatjuk tehát, hogy a (4.1.13) self-consistens egyenlet megoldását felhasználva az anharmonikus kristály fizikai tulajdonságait jellemző mennyiségeket ki tudjuk számítani a (4.1.15)—(4.1.19) képletek segítségével.

A fenti self-consistens egyenletrendszert a centrális párkölcsönhatási potenciál konkrét alakjának a megadása teszi meghatározottá. Számításainkban a kölcsönhatási potenciált egy modell-potenciállal, a Morse-potenciállal:

$$\varphi(R) = \epsilon \{ e^{-2a(R - r_0)} - 2e^{-a(R - r_0)} \} \tag{4.1.20}$$

helyettesítjük, ahol r_0 az atomok közötti egyensúlyi távolság harmonikus közelítésben: $\varphi'(r_0) = 0$; ϵ a potenciálgödör mélysége: $\varphi(r_0) = -\epsilon$ és az erőállandót harmonikus közelítésben $P = 0$ esetén a $f = \varphi''(r_0) = 2\epsilon a^2$ kifejezés adja meg. Megjegyezzük [69] alapján, hogy a Morse-potenciál az $ar_0 = 6$ paraméter-megválasztás esetén a rács hőtágulási tartományban alig különbözik a realisztikusabb Lennard—Jones (12—6) kölcsönhatási potenciáltól:

$$\varphi_{L-J}(R) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{6} \right\}, \tag{4.1.21}$$

ahol $\sigma^6 = r_0^6/2$ a Lennard—Jones potenciál paramétere. Minthogy a (4.1.12) self-consistens potenciál kiszámításához a kölcsönhatási potenciál deriváltjainak az értékét kell megadni az $R = l$ helyen, ahol általában $l - r_0 \lesssim 0{,}3 r_0$, ezért a Morse-potenciál felhasználásával számított mennyiségek az $ar_0 = 6$ paraméter-megválasztás esetén várhatóan kevéssé különböznek a Lennard—Jones (12—6) potenciállal számított értékektől. A köbös és negyedrendű anharmonikus tagokat véve csak figyelembe a potenciális energia sorfejtésében, *Vo Hong Anh* [82] megmutatta, hogy modellünk esetében a (4.1.20), illetve a (4.1.21) potenciál felhasználásával a fenti paraméter-megválasztás mellett számított mennyiségek gyakorlatilag nem különböznek egymástól. A továbbiakban ezért a (4.1.20) Morse-potenciált az $ar_0 = 6$ paraméter-megválasztással fogjuk használni.

A (4.1.20) Morse-potenciál felhasználásával a (4.1.12) self-consistens potenciálra a

$$\tilde{\varphi}(l) \approx \epsilon \left\{ e^{-2ar_0\left(\frac{l}{r_0}-1\right)} e^{2y} - 2e^{-ar_0\left(\frac{l}{r_0}-1\right)} e^{y/2} \right\} \tag{4.1.22}$$

közelítő kifejezést nyerjük, ahol $y = (f/2\epsilon)\overline{u^2(l)} = (ar_0)^2[\overline{u^2(l)}/r_0^2]$.

Térjünk most vissza a kristály (4.1.13) self-consistens egyenletére. Az ω szerinti integrálás a (4.1.13) egyenletben a fononok csillapodásának figyelembevétele esetén nem végezhető el analitikusan, hanem csak numerikus eljárást használva gépi úton számítható ki ez az integrál. Ha azonban a tömegoperátornak a magas, illetve az alacsony hőmérsékletek határesetére kiszámított közelítő alakját használjuk fel, akkor e két határesetben közelítő kifejezést nyerhetünk a (4.1.13) egyenletre. Vizsgáljuk most ennek megfelelően külön a magas hőmérsékletek és az alacsony hőmérsékletek határesetét.

a) A magas hőmérsékletek esete ($\theta \gg \omega_D$)

A magas hőmérsékletek határesetében a megfelelő közelítésben a [144] dolgozat eredményeivel egybehangzóan a (4.1.6) tömegoperátorra a

$$\Pi_k(\omega) = -\theta \frac{g^2(\theta, l)}{f^3(\theta, l)} \omega_k S_k(\nu) \tag{4.1.23}$$

kifejezést nyerjük, ahol $\nu = \omega/(\omega_L/2)$ és a

$$S_k(\nu) = \frac{1}{32N} \sum_{p,p'}{}' \frac{\Delta(\vec{p} + \vec{p}' - \vec{k})}{\lambda_k^2 \lambda_p^2 \lambda_{p'}^2} F^2(-k, p, p') \left\{ \frac{(\lambda_p + \lambda_{p'})^2}{(\lambda_p + \lambda_{p'})^2 - \nu^2} + \frac{(\lambda_p - \lambda_{p'})^2}{(\lambda_p - \lambda_{p'})^2 - \nu^2} \right\} \tag{4.1.24}$$

dimenzió nélküli rácsösszeget néhány $\{\vec{k}, j\}$ értékre *Maradudin* [144] számította ki. (Lásd a [144] dolgozatban a 2. táblázatot, ahol

$$\operatorname{Re} S_k(\lambda_k) \approx 1{,}1 \cdot 10^1 C_k^2[\delta_k/C_k(T/\theta)]$$

$$\operatorname{Im} S_k(\lambda_k + i\delta) \approx 1{,}1 \cdot 10^1 C_k^2[\gamma_k/C_k(T/\theta)]$$

$$\omega_{kj} = (\omega_L/2)\lambda_{kj}; \quad \omega_L = \{f(0, l)/f\}^{1/2} \omega_{0L}$$

és ω_{0L} a maximális rezgési frekvencia harmonikus közelítésben: $\omega_{0L}^2 = 8f/M$.)

Az effektív köbös anharmonikus járulék a szabadenergia kifejezéséhez $\theta \gg \omega_D$ esetben [141] dolgozat eredményeivel egybehangzóan

$$\tilde{F}_3(\theta) = -N\theta^2 A \frac{g^2(\theta, l)}{f^3(\theta, l)} \tag{4.1.25}$$

alakban írható fel, ahol $A = 172{,}3/3072 \approx 5{,}6 \cdot 10^{-2}$.

A tömegoperátor (4.1.23) alakja felhasználásával a kristály (4.1.13) self-consistens egyenletét közelítőleg

$$\frac{z}{2} f(\theta, l) \overline{u^2(l)} = 3\theta \left\{ \left[1 - \mu\theta \frac{g^2(\theta, l)}{f^3(\theta, l)} \right]^{-1} + \frac{1}{24} \frac{\omega_L^2}{\theta^2} \right\} \tag{4.1.26}$$

alakban írhatjuk fel a magas hőmérsékletek határesetében. A (4.1.26) egyenlet levezetésekor felhasználtuk az

$$\frac{1}{N} \sum_k \omega_k^2 = \omega_L^2/2 \tag{4.1.27}$$

összefüggést [141], és a (2.2.37) összegszabályt.

A (4.1.26) egyenletben szereplő μ numerikus együtthatót kis anharmonicitás esetén könnyen meghatározhatjuk, ha a (4.1.13) egyenletnek egy másik, ekvivalens alakját tekintjük:

$$\frac{z}{2} f(\theta, l) \overline{u^2(l)} = \frac{1}{N} \sum_k \frac{\omega_k}{2} \langle B_k^+ B_k \rangle - \frac{6}{N} \tilde{F}_3(\theta), \tag{4.1.28}$$

ahol felhasználtuk a (2.5.32) összefüggést. A (2.2.37) összegszabály felhasználásával a magas hőmérsékletek határesetében közelítőleg írhatjuk

$$\langle B_k^+ B_k \rangle \approx \frac{2\theta}{\omega_k} \left(1 + \frac{1}{12} \frac{\omega_k^2}{\theta^2} \right), \tag{4.1.29}$$

Ha most behelyettesítjük a (4.1.25) és (4.1.29) kifejezéseket a (4.1.28) egyenletbe, és az így kapott kifejezést összehasonlítjuk a (4.1.26) kifejezéssel, akkor leolvashatjuk, hogy $\mu = 2A \approx 0{,}11$. A továbbiakban a μ paraméter fenti értékét használjuk tetszőleges anharmonicitás esetén is.

b) Az alacsony hőmérsékletek esete ($\theta \ll \omega_D$)

A tömegoperátor kifejezésében elvégezve a $|p|$ szerinti integrálást, az alacsony hőmérsékletek határesetében a [142] dolgozat eredményével megegyezően a tömegoperátorra a

$$\Pi_k(\omega) = -\omega_k \frac{g^2(\theta, l)}{f^3(\theta, l)} \left\{ \varepsilon_0 S_{0k}(\nu) + \frac{3\pi^4}{5} \frac{\theta^4}{\omega^3} S_{1k}(\nu) \right\} \tag{4.1.30}$$

kifejezést nyerjük, ahol

$$S_{0k}(\nu) = \frac{1}{1{,}02 \cdot 8^2 N} \sum_{p,p'}' \frac{\Delta(\vec{p}+\vec{p}'-\vec{k})}{\lambda_k^2 \lambda_p \lambda_{p'}} F^2(-k,p,p') \frac{\lambda_p+\lambda_{p'}}{(\lambda_p+\lambda_{p'})^2-\nu^2} \quad (4.1.31)$$

$$S_{1k}(\nu) = \frac{1}{120{,}8 \cdot 8^2} \sum_{j_1 j_2}' \int_{-1}^{1} d(\cos\theta) \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{G^2(\vec{k}j;\theta,\varphi,j_1;\vec{k}j_2)}{\lambda_{kj}^2 \lambda_{kj_2} d_{j_1}^3(\theta,\varphi)} \frac{2\lambda_{kj_2}}{\lambda_{kj_2}^2-\nu^2}$$

dimenzió nélküli rácsösszegek. A tömegoperátor (4.1.30) kifejezésének levezetésekor az

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{N} \sum_k' \frac{\omega_k}{2} \approx 1{,}02\omega_L,$$

$$\omega_D = \omega_L \sqrt{\frac{36\pi^2}{120{,}8 \cdot 8}} \approx 1{,}05\omega_L$$

és $|p| \to 0$ esetben (4.1.32)

$$\lambda_{pj_1} \approx p d_{j_1}(\theta,\varphi) d/2.$$

$$F(\vec{k}j, \vec{p}j_1, \vec{k}j_2) \approx p \frac{d}{4} G(\vec{k}j;\theta,\varphi,j_1,\vec{k}j_2)$$

formulákat és jelöléseket használtuk fel *Maradudin*nal [142] megegyezően.

Az effektív köbös anharmonikus járulék a szabadenergia kifejezéséhez $\theta \ll \omega_D$ esetében a [142] dolgozat eredményeihez hasonlóan

$$\hat{F}_3(\theta) = -N\varepsilon_0 \frac{g^2(\theta,l)}{f^3(\theta,l)} \left\{ \varepsilon_0 B + \frac{3\pi^4}{5} \frac{\theta^4}{\omega_D^3} \mathbf{C} \right\} \quad (4.1.33)$$

alakban írható fel, ahol a numerikus értékek

$$B = \frac{1{,}481}{(48)\cdot(16)\cdot(1{,}02)^2} \approx 1{,}85 \cdot 10^{-3}; \quad \mathbf{C} = \frac{7{,}86}{(16)\cdot(1{,}02)\cdot(120{,}8)} \approx 1{,}25 \cdot 10^{-2}.$$

A tömegoperátor (4.1.30) alakjának a felhasználásával a kristály (4.1.13) self-consistens egyenletét az alacsony hőmérsékletek határesetében közelítőleg

$$\frac{z}{2} f(\theta,l) \overline{u^2(l)} = \varepsilon_0 \left(1 - \nu_0 \varepsilon_0 \frac{g^2(\theta,l)}{f^3(\theta,l)} \right)^{-1} + \frac{3\pi^4}{5} \frac{\theta^4}{\omega_D^3} \left(1 + \nu_1 \varepsilon_0 \frac{g^2(\theta,l)}{f^3(\theta,l)} \right) \quad (4.1.34)$$

alakban írhatjuk fel. Az alacsony hőmérsékletek határesetében a ν_0 és ν_1 numerikus koefficiensek értékét úgy választjuk meg, hogy a nullponti energiára és a fajhőre *Maradudin* [142] eredményeivel megegyező kifejezéseket nyerjük. Így e két numerikus együtthatóra a $\nu_0 = 4B \approx 7{,}3 \cdot 10^{-3}$ és $\nu_1 = 8C \approx 0{,}10$ értéket nyerjük [vö. (4.2.16)].

A továbbiakban külön fogjuk vizsgálni azt az esetet, amikor a kristály térfogata állandó, és azt az esetet, amikor a kristályra állandó nagyságú nyomás hat.

4.2. *Az anharmonikus kristály állandó térfogaton*

Vizsgáljuk először azt az esetet, mikor a kristály térfogata állandó. Rögzítsük a kristály térfogatát például úgy, hogy $l=r_0$ legyen. Ebben az esetben a self-consistens potenciál (4.1.22) kifejezését

$$\tilde{\varphi}(y) = \epsilon e^{y/2}\{e^{3y/2}-2\} \tag{4.2.1}$$

alakban írhatjuk fel. Az $f(\theta,P)$ pszeudoharmonikus és a $g(\theta, P)$ effektív köbös anharmonikus erőállandóra (4.1.9) felhasználásával az

$$f(\theta, P) = fe^{y/2}\{2e^{3y/2}-1\} \tag{4.2.2}$$

$$g(\theta, P) = \frac{g}{3} e^{y/2}\{4e^{3y/2}-1\} \tag{4.2.3}$$

kifejezéseket nyerhetjük, ahol $g = \varphi'''(r_0) = -6\epsilon a^3$. A kristály (4.1.14) állapotegyenletét ebben az esetben

$$P^* = 24e^{y/2}\{e^{3y/2}-1\} \tag{4.2.4}$$

alakban írhatjuk fe, ahol $P^* = P(\sigma^3/\epsilon)$ — a redukált nyomás.

Amint fentebb láttuk, külön kell vizsgálnunk a két hőmérsékleti határesetet, a magas hőmérsékletek és az alacsony hőmérsékletek esetét.

a) A magas hőmérsékletek esete ($\theta \gg \omega_D$)

Behelyettesítve az erő-állandók (4.2.2) és (4.2.3) kifejezését a (4.1.26) egyenletbe, a magas hőmérsékletek határesetében a kristály tulajdonságait meghatározó self-consistens egyenletet

$$(\lambda_1 y-\beta)(2e^{2y}-e^{y/2})\left[1-A\frac{z}{3\lambda_1}e^{-2y}\frac{(4-e^{-3y/2})^2}{(2-e^{-3y/2})^3}\right]=1 \tag{4.2.5}$$

alakban írhatjuk fel, ahol $\lambda_1 = z\epsilon/3\theta = 4\epsilon/\theta = M\omega_{0L}^2/4a^2\theta$ és $\beta=(\omega_{0L}^2/24\theta^2)\ll 1$.

A (4.2.5) egyenletnek minden hőmérsékleten (a λ_1 paraméter minden értéke mellett) van pozitív valós megoldása, vagyis éppen úgy, mint a lineáris lánc korábban tárgyalt esetében, a kristálynak minden hőmérsékleten van stabil állapota.

Itt jegyezzük meg, hogy *Choquard* [69] az állandó térfogaton vizsgált anharmonikus kristály esetében arra az eredményre jutott, hogy az instabilitás jelensége fellép ebben az esetben is. Véleményünk szerint ez az eredménye arra vezethető vissza, hogy a self-consistens potenciál integrál-előállítását használta fel számításaiban, ami a self-consistens potenciál kifejezésében az $\exp(-1/y)$ típusú tagok felléptére vezet. Az ilyen típusú tagok az atomoknak a potenciálfalon az alagúteffektus következtében történő áthaladását írják le. Ennek az effektusnak a helyes értékelésére azonban a kölcsönhatási potenciál hard-core részét kell következetesen számításba venni. Ennek következtében az állandó térfogatú kristály stabilitásának kérdésére a végleges választ csak azután lehet megadni, ha következetesen figyelembe vesszük számításainkban az atomok rövid hatótávolságú korrelációját, amely a kölcsönhatási potenciál hard-core részével kapcsolatos.

Kis anharmonicitás esetén, amikor $\omega_D \ll \theta \ll \epsilon$, $y \ll 1$ és a (4.2.5) egyenlet megoldását

$$y = \frac{1}{\lambda_1}\left[1+\beta+\frac{1}{\lambda_1}\left(3zA-\frac{7}{2}\right)\right] \tag{4.2.6}$$

alakban írhatjuk fel. A (4.2.6) megoldás felhasználásával a (4.1.15) renormált fonon frekvenciára és a fononok csillapodására, a kristály (4.1.6) belső energiájára az

$$\epsilon_{kj} = \omega_{0kj}\left\{1+\frac{\theta}{8}\frac{h}{f^3}(1+\beta)-\theta\frac{g^2}{f^3}\operatorname{Re}\mathbf{S}_{kj}\right\} \tag{4.2.7}$$

$$\Gamma_{kj} = \theta\frac{g^2}{f^3}\omega_{0kj}\operatorname{Im}\mathbf{S}_{kj} \tag{4.2.8}$$

$$\frac{1}{N}E = -\frac{z\epsilon}{2}+3\theta\left\{1+\beta-\theta\left(\frac{1}{16}\frac{h}{f^2}-\frac{A}{3}\frac{g^3}{f^3}\right)\right\} \tag{4.2.9}$$

képleteket nyertük, ahol bevezettük a $h=\varphi^{(IV)}(r_0)$; $\operatorname{Re}\mathbf{S}_{kj}\equiv\operatorname{Re}\mathbf{S}_{kj}(\lambda_{kj})$; $\operatorname{Im}\mathbf{S}_{kj}\equiv$ $\equiv\operatorname{Im}\mathbf{S}_{kj}(\lambda_{kj}+i\delta)$ jelöléseket. A (4.2.7)—(.4.2.9) kifejezések és az állandó térfogaton mért fajhője $c_v=(k/N)(\partial E/\partial\theta)$ levezethető formula megegyezik a [141], [144] dolgozatokban nyert perturbációs sorfejtések első tagjaival. A (4.2.4) és (4.2.6) kifejezések felhasználásával a nyomásra, amely szükséges ahhoz, hogy a kristályt állandó térfogaton tartsuk, az alábbi formulát nyerjük:

$$P^* = 9\frac{\theta}{\epsilon}\left\{1+\beta-\theta\left(\frac{9}{56}\frac{h}{f^2}-2A\frac{g^2}{f^3}\right)\right\} \tag{4.2.10}$$

b) Az alacsony hőmérsékletek esete ($\theta \ll \omega_D$)

Behelyettesítve az erőállandók (4.2.2) és (4.2.3) kifejezését a (4.1.26) egyenletbe, a kristály tulajdonságait az alacsony hőmérsékletek határesetében meghatározó self-consistens egyenlet

$$\lambda y(2e^{2y}-e^{y/2})\left[1-\frac{z}{2\lambda}v_0e^{-y}\frac{(4-e^{-3y/2})^2}{(2-e^{-3y/2})^{5/2}}\right] =$$

$$= 1+\eta(2e^{2y}-e^{y/2})^{-2}\left[1+(v_1-v_0)\frac{z}{2\lambda}e^{-y}\frac{(4-e^{-3y/2})^2}{(2-e^{-3y/2})^{5/2}}\right] \tag{4.2.11}$$

alakban írható, ahol $\lambda=z\epsilon/\varepsilon_0^{(0)}$—a rács atomjainak a dimenzió nélküli kötési paramétere, $\varepsilon_0^{(0)}\approx 1{,}02\omega_{0L}$ az atom nullponti energiája harmonikus közelítésben és $\eta=(3\pi^4/5)(\theta^4/\omega_{0D}^4)$.

A (4.2.11) egyenletnek a λ paraméter tetszőleges értéke mellett van $y>0$ valós megoldása, vagyis a helyzet ugyanaz, mint a magas hőmérsékletek határesetében, illetve a lineáris lánc esetében. Itt is hivatkozni szeretnénk a magas hőmérsékletek határesetének tárgyalásakor tett megjegyzésünkre.

A perturbációszámítás szokásos módszereivel azt az esetet vizsgálják, amikor az anharmonicitás kicsiny, vagyis amikor $\varepsilon_0^{(0)} \ll z\epsilon$, ekkor $y \ll 1$ és a (4.2.11) egyenlet megoldását

$$y = \frac{1}{\lambda}\left\{1+\eta-\frac{1}{\lambda}\left[\left(\frac{7}{4}-\frac{9z}{2}v_0\right)+\eta\left(\frac{21}{2}-\frac{9z}{2}v_1\right)\right]\right\} \tag{4.2.12}$$

alakban írhatjuk fel. A (4.2.12) megoldás felhasználásával az alacsony hőmérsékletek határesetében kiszámíthatjuk a renormált frekvenciát, a csillapodást és a kristály belső energiáját:

$$\epsilon_{kj} = \omega_{0kj}\left\{1+\varepsilon_0^{(0)}\left[\frac{1}{24}\frac{h}{f^2}(1+\eta)-\frac{g^2}{f^3}(\mathrm{Re}\,S_{0kj}+\eta\,\mathrm{Re}\,S_{1kj})\right]\right\} \tag{4.2.13}$$

$$\Gamma_{kj} = \omega_{0kj}\varepsilon_0^{(0)}\frac{g^2}{f^3}[\mathrm{Im}\,S_{0kj}+\eta\,\mathrm{Im}\,S_{1kj}] \tag{4.2.14}$$

$$\frac{1}{N}E = -\frac{z\epsilon}{2}+\varepsilon_0^{(0)}\left\{1+\varepsilon_0^{(0)}\left(\frac{1}{48}\frac{h}{f^2}-\frac{g^2}{f^3}[5B-v_0]\right)+\right.$$
$$\left.+\eta\left[1-\varepsilon_0^{(0)}\left(\frac{1}{8}\frac{h}{f^2}-\frac{g^2}{f^3}[v_1-5C]\right)\right]\right\} \tag{4.2.15}$$

Könnyen meggyőződhetünk arról, hogy a paraméterek megfelelő megválasztása: $v_0=4B$ és $v_1=8C$ esetében a belső energiára és az állandó térfogaton mért fajhőre $c_v=(k/N)(\partial E/\partial\theta)$ nyert kifejezésünk megegyezik a [142] dolgozatban a perturbációszámítás szokásos módszereinek alkalmazásával nyert eredményekkel. A nyomásra az alacsony hőmérsékletek határesetében a (4.2.12) megoldás felhasználásával a

$$P^* = 3\frac{\varepsilon_0^{(0)}}{\epsilon}\left\{1+\varepsilon_0^{(0)}\left(\frac{1}{84}\frac{h}{f^2}-\frac{g^2}{f^3}v_0\right)+\eta\left[1-\varepsilon_0^{(0)}\left(\frac{4}{21}\frac{h}{f^2}-\frac{g^2}{f^3}v_1\right)\right]\right\} \tag{4.2.16}$$

kifejezést nyerjük. Megjegyezzük, hogy a nyomás $\theta=0\,^\circ\mathrm{K}$ hőmérsékleten ($\eta=0$) is zérustól különböző az atomok nullponti rezgései következtében.

4.3. *Az anharmonikus kristály állandó nyomáson*

Vizsgáljuk most azt az esetet, amikor a kristályra állandó nyomás hat: $P=\mathrm{const}$. Ebben az esetben az atomok egyensúlyi távolságát célszerű

$$l(\theta) = l_0+\delta l = r_0\left\{1+\frac{1}{4}y+\frac{\delta l}{r_0}\right\} \tag{4.3.1}$$

alakban felírni, ahol l_0 az egyensúlyi távolság $P=0$ esetében, amelyet a krisály (4.1.14) állapotegyenletének felhasználásával határozhatunk meg. A kristály (4.1.14) állapotegyenletét (4.3.1) felhasználásával

$$P^* = \frac{24}{(l/r_0)^2}e^{-y}e^{-6\frac{\delta l}{r_0}}\{e^{-6\frac{\delta l}{r_0}}-1\} \tag{4.3.2}$$

alakban írhatjuk fel, ahol $P^*=P(\sigma^3/\epsilon)$-a redukált nyomás.

A frekvencia pszeudoharmonikus renormálási tényezőjére (4.1.22), (4.3.1) és (4.3.2) felhasználásával a (4.1.9) kifejezés alapján az

$$\alpha^2 = \frac{f(\theta, l)}{f} = \frac{P^*}{12}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2 + \frac{e^{-\gamma}}{2}(1+\gamma) \tag{4.3.3}$$

formulát nyerjük, ahol

$$\gamma = \left\{1 + \frac{P^*}{6}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2 e^{\gamma}\right\}^{1/2} \tag{4.3.4}$$

A (4.3.3) egyenletből kifejezhetjük az atomok relatív elmozdulása négyzetes középértékének a dimenzió nélküli mértékét

$$y = \frac{\alpha^2 - \frac{P^*}{24}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2}{\left[\alpha^2 - \frac{P^*}{12}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2\right]^2} \tag{4.3.5}$$

A fentiek felhasználásával a (4.1.22) self-consistens potenciált, az atomok (4.3.1) egyensúlyi távolságát, az (4.1.9) effektív köbös anharmonikus erőállandót az alábbi kifejezésekkel adhatjuk meg:

$$\tilde{\varphi}(l) = -\epsilon\left\{\alpha^2 - \frac{P^*}{8}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2\right\} = -\epsilon\left\{\frac{e^{-\gamma}}{2}(1+\gamma) - \frac{P^*}{24}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2\right\} \tag{4.3.6}$$

$$l = r_0\left\{1 + \frac{1}{24}\ln\frac{\alpha^2 - \frac{P^*}{24}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2}{\left[\alpha^2 - \frac{P^*}{12}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2\right]^4}\right\} = r_0\left\{1 + \frac{1}{4}y - \frac{1}{6}\ln\frac{1+\gamma}{2}\right\} \tag{4.3.7}$$

$$g(\theta, l) = g\left\{\alpha^2 - \frac{P^*}{36}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2\right\} = g\left\{\frac{P^*}{18}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2 + \frac{e^{-\gamma}}{2}(1+\gamma)\right\} \tag{4.3.8}$$

Ha a kristályra ható nyomás kicsiny: $P^* \ll 1$, a fent levezetett formulák egyszerűbb alakot öltenek, és a számításokat analitikus módszerekkel végezhetjük el. Ezért előállítjuk az analitikus számításokhoz szükséges formulákat is $P^* \ll 1$ esetére. Elvégezve a szükséges számításokat a $P^* \ll 1$ feltétel figyelembevételével a $f(\theta, l)$ pszeudoharmonikus és a $g(\theta, l)$ effektív köbös anharmonikus erőállandóra az

$$f(\theta, l) = f\{e^{-\gamma} + p\}; \quad g(\theta, l) = g\left\{e^{-\gamma} + \frac{7}{9}p\right\} \tag{4.3.9}$$

kifejezést nyerjük, ahol

$$p = \frac{P^*}{8}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2 \approx \frac{P^*}{8}\left(\frac{l_0}{r_0}\right)^2 \tag{4.3.10}$$

a nyomás dimenzió nélküli mértéke. Ebben az esetben az atomok egyensúlyi távolságát az

$$l = r_0\left\{1 + \frac{1}{4}y - \frac{P^*}{144}\left(\frac{l_0}{r_0}\right)^2 e^{\gamma}\right\} \tag{4.3.11}$$

képlet segítségével számíthatjuk ki.

A továbbiakban külön kell vizsgálnunk a magas hőmérsékletek és az alacsony hőmérsékletek határeseteit. Mindkét hőmérsékleti határesetben a numerikus gépi számításokon kívül a kis nyomások esetében néhány fizikai mennyiségre analitikus alakban előállított formulát is levezetünk a továbbiakban.

a) A magas hőmérsékletek esete ($\theta \gg \omega_D$)

A kristály (4.1.26) self-consistens egyenletét (4.3.3) és (4.3.8) figyelembevételével átírhatjuk

$$\alpha^2 y(\alpha) = \frac{T^*}{4}\left\{\left(1 - \frac{9}{2}\,2AT^*\,\frac{\left[\alpha^2 - \frac{P^*}{36}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2\right]}{\alpha^6}\right)^{-1} + \frac{(11{,}76)^2}{24}\left(\frac{\alpha}{\lambda T^*}\right)^2\right\} \quad (4.3.12a)$$

alakba, illetve további átalakításokat végezve, a kristály (4.1.26) self-consistens egyenletét közelítőleg

$$F(y) = \left\{1 - \left[\frac{P^*\left(\frac{l}{r_0}\right)^2}{3T^*} - B\right]y\right\}^2 e^y - \frac{4y}{T^*}\left\{1 - \left[\frac{P^*\left(\frac{l}{r_0}\right)^2}{6T^*} - B\right]y\right\} = 0 \quad (4.3.12)$$

alakban írhatjuk fel, ahol $T^* = \theta/\epsilon$ — a redukált hőmérséklet, $B = 0{,}22\{2 + 1/\gamma\}^2$. Célszerű továbbá bevezetni a hőmérséklet dimenzió nélküli mértékét $\tau = \theta/\omega_{0L} = \lambda T^*/11{,}76$, ahol $\lambda = z\epsilon/\varepsilon_0^{(0)}$ a kristály atomjainak a dimenzió nélküli kötési paramétere, $\varepsilon_0^{(0)} \approx 1{,}02\omega_{0L}$ az egy atomra vonatkoztatott nullponti energia a harmonikus közelítésben. Megjegyezzük, hogy a (4.3.12) self-consistens egyenlet analóg felépítésű, mint a lineáris lánc esetében nyert (3.6.4) egyenlet, ennek megfelelően e két egyenlet megoldásai is analóg tulajdonságokkal rendelkeznek.

A (4.3.12) self-consistens egyenletet numerikusan, gépi számítással oldottuk meg. Megjegyezzük, hogy a (4.3.12) egyenletnek P^* és T^* értékétől függően különböző számú valós megoldása van. „Fizikai" megoldásnak azt a megoldást fogjuk nevezni, amelyik egybeesik a harmonikus feladat megoldásával, ha az anharmonikus tagok a nullához tartanak. A harmonikus feladat megoldása, mint az könnyen belátható

$$y_h = \frac{T^*}{4\alpha_h^2} = \frac{T^*}{2\left\{1 + \frac{P^*}{6}\left(\frac{l}{r_0}\right)_h^2 + \sqrt{1 + \frac{P^*}{6}\left(\frac{l}{r_0}\right)_h^2}\right\}} \quad (4.3.13)$$

alakban írható fel. A kristály (4.3.12) self-consistens egyenlete „fizikai" megoldásait a P^* redukált nyomás és a T^* redukált hőmérséklet függvényében a 4.1. ábrán mutatjuk be. Ha a nyomás $(P^* < P_c^*)$ és a hőmérséklet $[T^* \leqq T_s^*(P^*)]$ eléggé kicsi, a (4.3.12) self-consistens egyenletnek vannak valós megoldásai, amelyek közül a legkisebb, $y_1 > 0$ a „fizikai" megoldás. Az y_1 megoldás a kristály S_1 stabil állapotához tartozik. A $T_s^*(P^*)$ instabilitási hőmérsékletet két valós megoldás egybeesése $y_1(T_s^*) = y_2(T_s^*)$ határozza meg, következésképpen a $F(y) = 0$ és a $F'(y) = 0$ egyenletrendszer megoldása szolgáltatja. Az y_2 megoldás egy S_2 instabil állapotnak felel meg, amelyet ábráinkon a szaggatott vonal jelöl. A $T^* > T_s^*(P^*)$ esetében az y_1 és y_2 megoldások egy komplex konjugált megoldáspárrá válnak, ennek következtében a fononok frekvenciái is komplex mennyiséggé válnak, ami az y_1 megoldásnak megfelelő

S_1 állapot rezgési instabilitását jelenti. Lényeges megjegyeznünk, hogyha $P^* > 0$, akkor a $T^* > T_s^*$ tartományban a (4.3.12) self-consistens egyenletnek van egy másik, $y_3 > 0$ valós megoldása, amelyik egy második S_3 stabil állapotnak felel meg.

Ha a nyomás, illetve a hőmérséklet elég nagy: $P^* \geqq P_c^*$ vagy $T^* \geqq T_c^*$, a (4.3.12) self-consistens egyenletnek mindig van két valós megoldása, amelyek közül a kisebbik a „fizikai" megoldás. Ebben az esetben a fononok frekvenciái mindig valósak, az instabilitás jelensége nem lép fel. A T_c^* kritikus hőmérsékletet és a P_c^* kritikus nyomást a kristály rezgési instabilitásának a megszűnése jellemzi, e két mennyiséget három valós gyök $y_1(T_c^*, P_c^*) = y_2(T_c^*, P_c^*) = y_3(T_c^*, P_c^*)$ egybeesése határozza meg, következésképpen a $F(y) = F'(y) = F''(y) = 0$ egyenletrendszer megoldása szolgáltatja.

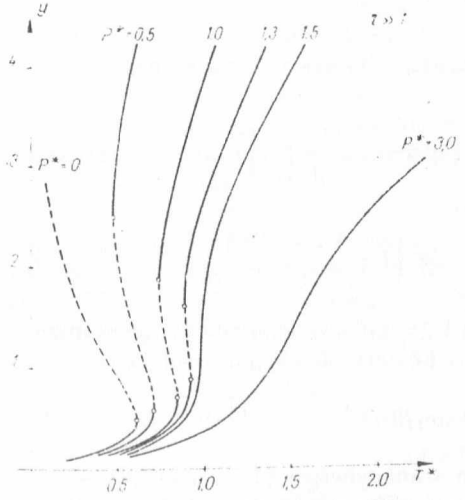
A redukált instabilitási hőmérséklet függését a redukált nyomástól a 4.2. ábrán szemléltetjük. A 4.2. ábrán a nemesgáz kristályok redukált olvadáspont görbéjét $T_m^* = 0{,}5\,\{1 + 0{,}2P^*\}$ [147] alapján a szaggatott vonallal ábrázoltuk. A magas hőmérsékletek határesetében a kritikus nyomásra a $P_c^* \approx 1{,}35$ és a kritikus hőmérsékletre a $T_c^* \approx 0{,}98$ értéket nyertük.

A renormált fonon frekvenciákat és a fononok csillapodását (4.1.15)-nek megfelelően (4.3.3), (4.3.4), (4.3.8) és (4.1.23) figyelembevételével

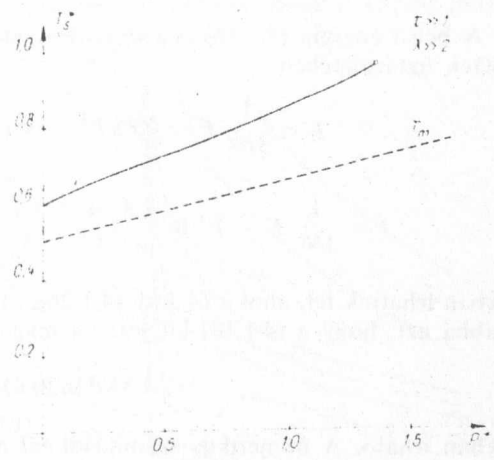
$$\frac{\varepsilon_k}{\omega_{0k}} = \alpha - \frac{3}{2} \cdot 10^{-2} \frac{T^*}{\alpha} (2 + 1/\gamma)^2 \tag{4.3.14}$$

$$\frac{\Gamma_k}{\omega_{0k}} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-2} T^* \frac{1}{\alpha} (2 + 1/\gamma)^2 \tag{4.3.15}$$

alakban írhatjuk fel. Számításainkban a $\mathrm{Re}\, S_k \approx 3 \cdot 10^{-2}$ és $\mathrm{Im}\, S_k \approx 1 \cdot 10^{-2}$ érté-

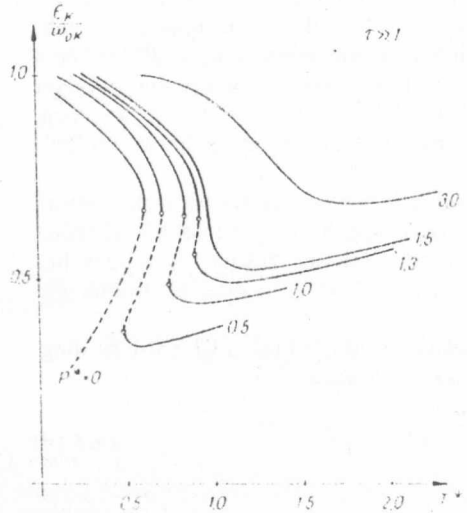


4.1. ábra. Az erősen kötött ($\lambda \gg \lambda_0 \approx 2{,}2$) anharmonikus kristály self-consistens egyenletének megoldásai a T^* redukált hőmérséklet függvényében a P^* redukált nyomás különböző értékei mellett ($\theta \gg \omega_D$)

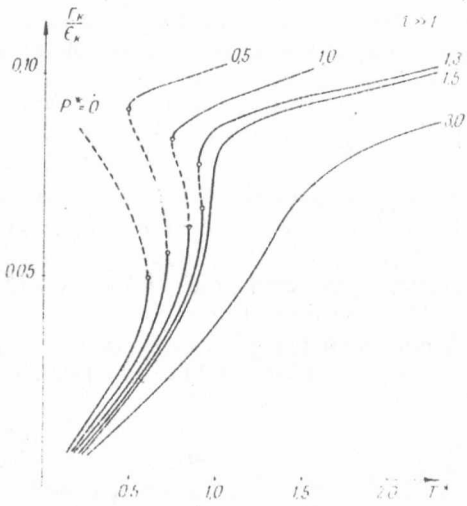


4.2. ábra. Az erősen kötött ($\lambda \gg \lambda$) kristály T_s^* redukált instabilitási hőmérséklete a P^* redukált nyomás függvényében ($\theta \gg \omega_D$). A nemesgáz kristályok T_m^* redukált olvadási hőmérsékletét a P^* redukált nyomás függvényében [147] alapján a szaggatott vonal ábrázolja

keket használtuk. A 4.3. ábrán a renormált fonon frekvenciák $\epsilon_k/\omega_{0k}(P=0)$ függését a redukált T^* hőmérséklettől a P^* redukált nyomás néhány értéke esetén ábrázoltuk, míg a 4.4. ábrán a Γ_k/ϵ_k mennyiség hőmérsékletfüggését láthatjuk.



4.3. *ábra.* A self-consistens fononok $\epsilon_{kj}/\omega_{0kj}$ frekvenciája a T^* redukált hőmérséklet függvényében a $\{k, j\}$ értékpár egy adott értéke mellett ($\lambda \approx \lambda_0$; $\theta \approx \omega_D$)



4.4. *ábra.* A self-consistens fononok $\Gamma_{kj}/\epsilon_{kj}$ csillapodása a T^* redukált hőmérséklet függvényében a $\{k, j\}$ értékpár egy adott értéke mellett ($\lambda \approx \lambda_0$; $\theta \approx \omega_D$)

A belső energia (4.1.16) és a szabadenergia (4.1.17) kifejezéseit a magas hőmérsékletek határesetében

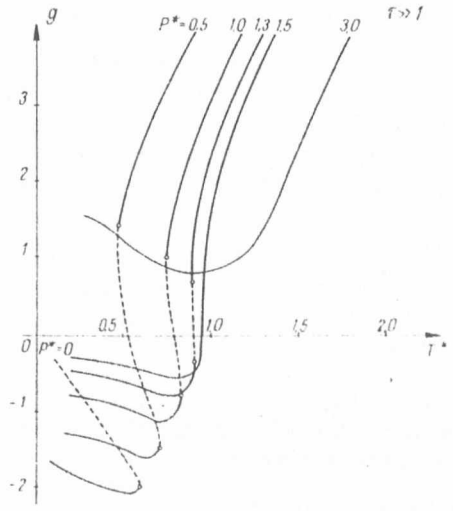
$$e = \frac{1}{3N\xi} E = 0{,}85T^* - 2\alpha^2(1+0{,}7y) + \frac{P^*}{4}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2 \qquad (4.3.16)$$

$$f = \frac{1}{3N\xi} F = T^* \ln \frac{7{,}8}{\lambda} \frac{\alpha}{T^*} - \frac{T^*}{3} - 2\alpha^2\left(1+\frac{1}{3}y\right) + \frac{P^*}{4}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2 \qquad (4.3.17)$$

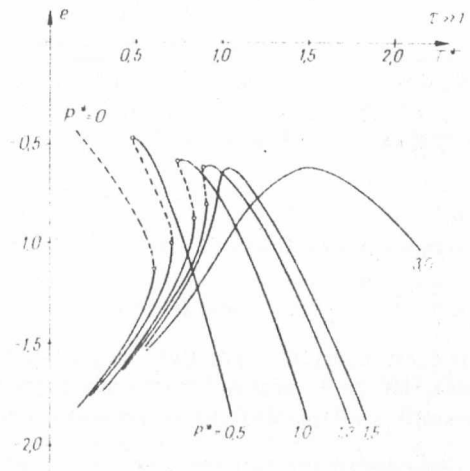
alakban írhatjuk fel, ahol a (4.3.6), (4.1.26), (4.1.25) kifejezéseket vettük figyelembe, továbbá azt, hogy a (4.1.18) kifejezés a magas hőmérsékletek határesetében

$$F_0 = 3N\theta \ln [0{,}65\,(\omega_L/\theta)] \qquad (4.3.18)$$

alakban írható. A numerikus számításoknál a szabadenergia (4.3.17) kifejezésében a $\lambda = 20$ értéket vettük. A 4.5. ábrán a redukált termodinamikai potenciált $g = f + P^* v^*$ ábrázoltuk, mint a redukált hőmérséklet függvényét. Mint érdekességet megjegyezzük, hogy a $g(T^*)$ függvénynek minimuma van a T_s^* hőmérsékletnél valamivel alacsonyabb hőmérséklet esetén. A redukált belső energia hőmérsékletfüggését a 4.6. ábrán mutatjuk be. Megjegyezzük, hogy a belső energia csökkenése a hőmérséklet nö-



4.5. ábra. A kristály $g=1/3N\epsilon\,(F+3PV)$ termodinamikai potenciálja a T^* redukált hőmérséklet függvényében $(\lambda\gg\lambda_0;\ \theta\gg\omega_D)$



4.6. ábra. A kristály $e=(1/3N\epsilon)E$ belső energiája a T^* redukált hőmérséklet függvényében $(\lambda\gg\lambda_0;\ \theta\gg\omega_D)$

vekedésekor az S_3 állapotban nem jelentkezik a pszeudoharmonikus közelítésben és az alacsony hőmérsékletek határesetében. Mindkét esetben a belső energia a hőmérséklet növekvő függvénye és van der Waals-görbe jellegű viselkedést mutat.

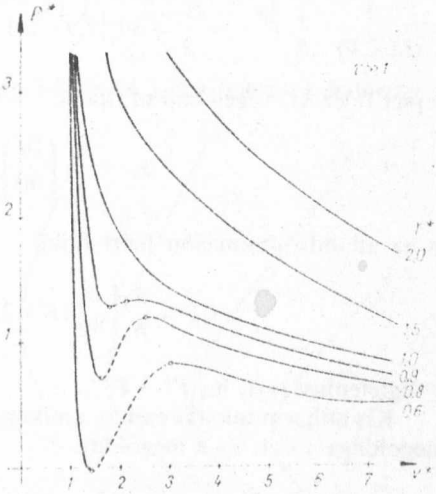
A $v^*=V\sqrt{2}/Nr_0^3=(l/r_0)^3$ redukált térfogatot, mint a P^* redukált nyomás függvényét a 4.7. ábrán mutatjuk be. Lényeges megjegyeznünk, hogy a kapott görbe van der Waals-görbe jellegű viselkedést mutat. Megjegyezzük, hogy a redukált térfogat nyomásfüggését illetően analóg eredményt találhatunk a [83] dolgozatban is.

α) Kis nyomás $P^*\ll 1$ esete.

Vizsgáljuk meg most azt az esetet, amikor a kristályra kis nyomás hat: $P^*\ll 1$. Behelyettesítve ekkor a (4.3.9) kifejezéseket a (4.1.26) egyenletbe, a kristály self-consistens egyenletét

$$(\lambda_1 y-\beta)\left[1-\frac{3zA}{\lambda_1}e^y+\right.$$
$$\left.+pe^y\left(1+\frac{4zA}{3\lambda_1}e^y\right)\right]=e^y \qquad (4.3.19)$$

alakban írhatjuk fel, ahol $\lambda_1=z\epsilon/30$ és $\beta=(\omega_{0L}^2/240^2)$. A (4.3.19) egyenletnek valós megoldása akkor van, ha $\theta\leq\theta_s$. A T_s^* re-



4.7. ábra. A kristály $v^*=(l/r_0)^3$ redukált térfogata, mint a P^* redukált nyomás függvénye $(\lambda\gg\lambda_0;\ \theta\gg\omega_D)$

dukált instabilitási hőmérsékletre a

$$T_s^* = \frac{\theta_s}{\epsilon} = 0{,}6\{1 + 0{,}3P^* - 0{,}15\beta_s\} \tag{4.3.20}$$

kifejezést nyerjük, ahol (4.3.10) és (4.3.11) figyelembevételével $P^* \approx 6{,}3\,p$, ha $T^* \approx T_s^*$. A (4.3.19) self-consistens egyenlet megoldását az instabilitási hőmérséklet közelében ($\tau = \theta/\theta_s \leqq 1$)

$$y \approx 0{,}5\{1 + 0{,}26P^* + 0{,}3\beta_s - 1{,}63\sqrt{1-\tau}\} \tag{4.3.21}$$

alakban irhatjuk fel. A (4.1.15) renormált fonon frekvenciákra $\tau \lesssim 1$ esetében az

$$\epsilon_{kj} = 0{,}77\omega_{0kj}\{1 + 0{,}4\sqrt{1-\tau} + 0{,}16(1-\tau) + 0{,}06P^* - 4{,}5\tau S'_{kj}\} \tag{4.3.22}$$

kifejezést nyerjük. Láthatjuk, hogy mind (4.3.21), mind (4.3.22) komplex értékre vezet, ha $\tau > 1$, ami a kristályrács rezgési instabilitását jelenti. A self-consistens fononok csillapodását az instabilitási hőmérséklet közelében a

$$\Gamma_{kj}(\omega_{kj}) = \omega_{0kj}\theta\frac{g^2}{f^3}e^{y/2}S''_{kj} \approx 3{,}5\omega_{0kj}\tau S''_{kj} \tag{4.3.23}$$

képlet adja meg, amelyikből a $(\Gamma_{kj}/\epsilon_{kj}) \approx 10^{-1}$ nagyságrend adódik. (A formulák egyszerűsítése céljából bevezettük a

$$S'_{kj} \equiv \operatorname{Re} S_{kj}(\lambda_{kj}) \quad \text{és} \quad S''_{kj} \equiv \operatorname{Im} S_{kj}(\lambda_{kj} + i\delta)$$

jelöléseket.)

A kristály atomjainak a (4.3.11) egyensúlyi távolsága és evvel együtt természetesen a kristály térfogata, valamint (4.1.26) belső energiája, amelyet $\theta \lesssim \theta_s$ esetében az

$$\frac{1}{N}E = -\frac{z\epsilon}{2} + 3\theta_s\{1{,}9 - 0{,}1P^* + 0{,}8\beta_s - 2{,}1\sqrt{1-\tau} - (1-\tau)\} \tag{4.3.24}$$

képlet fejez ki, véges marad, ha $T^* \to T_s^*$. De a lineáris hőtágulási együttható

$$\alpha_T = \frac{k}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial\theta}\right)_p \approx k\frac{3}{2al\theta_s}\frac{0{,}4}{\sqrt{1-\tau}}, \tag{4.3.25}$$

és az állandó nyomáson mért fajhő

$$C_p = \frac{k}{N}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}(E + 3PV)\right]_p \approx 3k\left(1 + \frac{1}{\sqrt{1-\tau}}\right) \tag{4.3.26}$$

a végtelenhez tart, ha $T^* \to T_s^*$.

Kis anharmonicitás esetén, amikor is $\omega_D \ll \theta \ll \epsilon$ a (4.3.19) self-consistens egyenlet megoldása $y \ll 1$, és a megoldás

$$y = \frac{1}{\lambda_1}\left\{1 - \frac{P^*}{8} + \beta + \theta\left(\frac{1}{14}\frac{h}{f^2} + 2A\frac{g^2}{f^3}\right)\right\} \tag{4.3.27}$$

alakban írható, ahol $P^* \approx 8p$, ha $y \ll 1$. A (4.3.27) megoldás segítségével a fizikai mennyiségekre az

$$\epsilon_{kj} = \omega_{0kj}\left\{1+\frac{P^*}{16}-\theta\left[\frac{1}{28}\frac{h}{f^2}(1+\beta)+\frac{g^2}{f^3}S'_{kj}\right]\right\} \tag{4.3.28}$$

$$\Gamma_{kj} = \omega_{0kj}\frac{g^2}{f^3}\theta S''_{kj} \tag{4.3.29}$$

$$\frac{1}{N}E = -\frac{z\epsilon}{2}+3\theta\left[1-\frac{P^*}{16}+\beta+\theta\left(\frac{1}{56}\frac{h}{f^2}+\frac{A}{3}\frac{g^2}{f^3}\right)\right] \tag{4.3.30}$$

$$C_p = 3k\left\{1-\beta+\theta\left(\frac{1}{28}\frac{h}{f^2}+\frac{2A}{3}\frac{g^2}{f^3}\right)\right\} \tag{4.3.31}$$

$$\alpha_T = k\frac{3}{8al\epsilon}\left\{1-\beta-\frac{11}{72}P^*+\theta\left(\frac{1}{7}\frac{h}{f^2}+4A\frac{g^2}{f^3}\right)\right\} \tag{4.3.32}$$

formulákat vezethetjük le.

Megjegyezzük, hogy a numerikus számítások eredményei és az analitikus alakban levezetett formuláink a megfelelő esetekben igen jó megegyezést mutatnak.

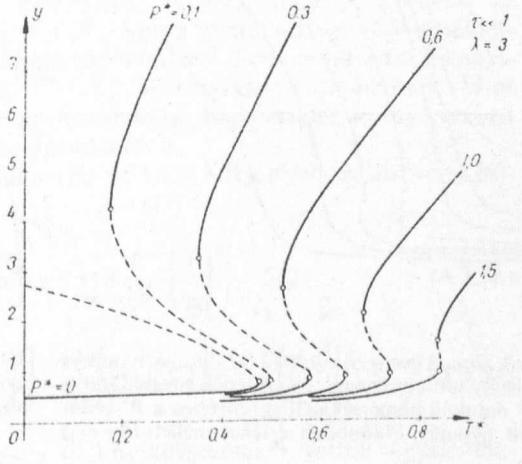
b) Az alacsony hőmérsékletek esete ($\theta \ll \omega_D$)

A kristály (4.1.34) self-consistens egyenletét (4.3.3) és (4.3.8) kifejezések figyelembevételével az alacsony hőmérsékletek határesetében

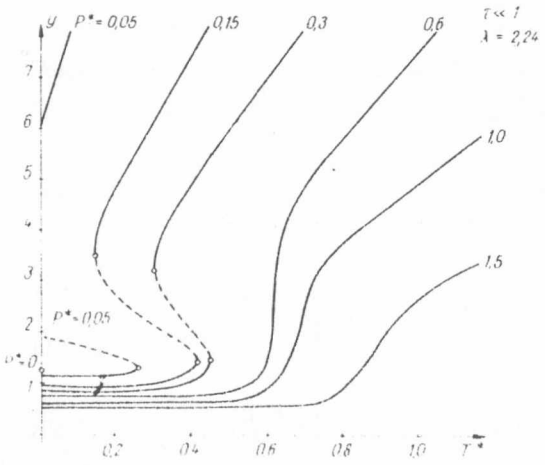
$$\lambda\alpha\gamma(\alpha) = \left\{1-\frac{0{,}4}{\lambda}\frac{\left[\alpha^2-\frac{P^*}{36}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2\right]^2}{\alpha^5}\right\}^{-1}+49{,}6\left(\frac{\tau}{\alpha}\right)^4\left\{1+\frac{5{,}4}{\lambda}\frac{\left[\alpha^2-\frac{P^*}{36}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2\right]^2}{\alpha^5}\right\} \tag{4.3.33}$$

alakban írhatjuk fel, ahol az $\gamma(\alpha)$ függvényt a (4.3.5) és (4.3.7) kifejezések határozzák meg.

Az alacsony hőmérsékletek határesetében a gyengén kötött kristályok tanulmányozása bizonyul érdekesnek, ezért ezt az esetet fogjuk most vizsgálni. A (4.3.33) self-consistens egyenlet valós gyökeinek hőmérséklet- és nyomásfüggését $\lambda=3$ esetében a 4.8. ábrán, $\lambda=2{,}24$ esetében a 4.9. ábrán és $\lambda=2$ esetében a 4.10. ábrán láthatjuk. Ha $\lambda>\lambda_s=$



4.8. ábra. A gyengén kötött ($\lambda=3$) anharmonikus kristály self-consistens egyenletének megoldásai a T^* redukált hőmérséklet függvényében a P^* redukált nyomás különböző értékei mellett ($\theta \ll \omega_D$).

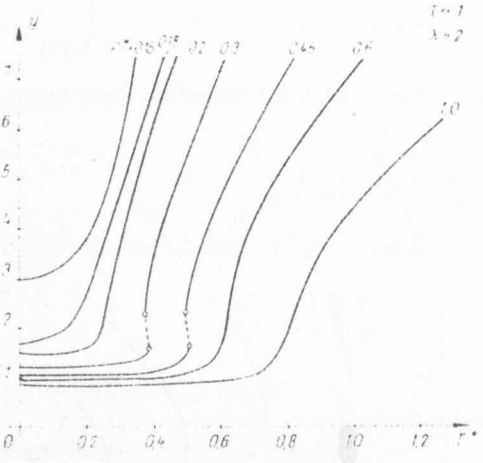


4.9. ábra. A gyengén kötött ($\lambda = 2{,}24$) anharmonikus kristály self-consistens egyenletének megoldása a T^* redukált hőmérséklet függvényében a P^* redukált nyomás különböző értékei mellett ($\theta \propto \omega_D$)

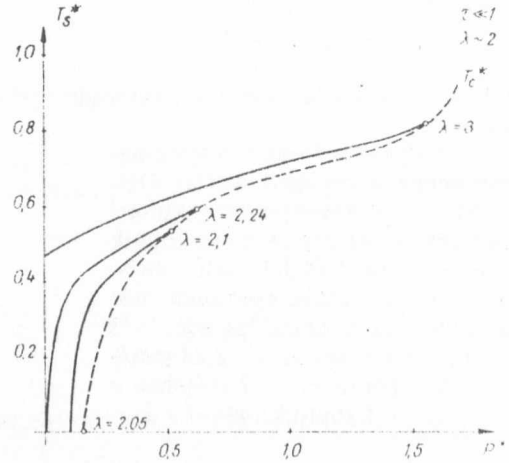
$= 2{,}24$ a (4.3.33) egyenlet megoldásai (lásd 4.8. ábra) hasonló tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a magas hőmérsékletek határesetében érvényes (4.3.12) self-consistens egyenlet megoldásai (lásd 4.1. ábra). Ezért nem ismételjük meg a (4.3.12) egyenlet gyökeivel kapcsolatban dolgozatunk 4.3. pontja *a)* alpontjában részletesen kifejtett diszkussziót.

Ha viszont a kötési paraméter meglehetősen kicsi: $\lambda < \lambda_s$, a kristálynak nincs stabil állapota még a $\tau = 0$ hőmérsékleten sem, minthogy ebben az esetben az atomok nullponti energiája nagy, és a nullponti rezgések lerombolják a kristály stabil, rendezett állapotát. Ha azonban a kristályt nyomás alá helyezzük, megfelelő nyomásértéknél megjelenik a stabil állapot, amelyik a továbbiakban azután már olyan viselkedést mutat, mint amilyennel megismerkedtünk már a $\lambda > \lambda_s$ esetben. Ezt a helyzetet láthatjuk a 4.10. ábrán.

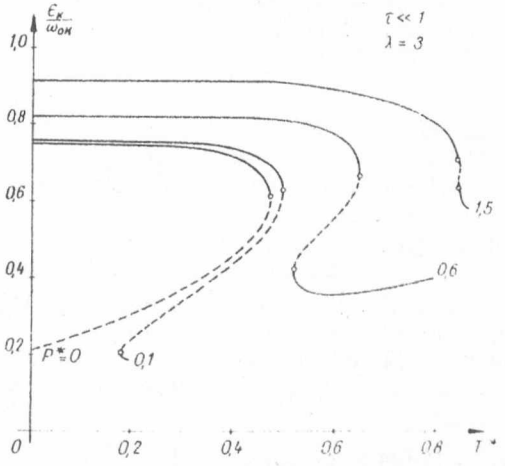
A T_s^* instabilitási hőmérsékletet, mint a P^* redukált nyomás függvényét $\lambda \sim \lambda_s$ esetében a 4.11. ábrán mutatjuk be. $\lambda = 3$ esetében a kritikus nyomásra a $P_c^* \approx 1.5$ és a kritikus hőmérsékletre a $T_c^* \approx 0{,}82$ értéket kaptuk.



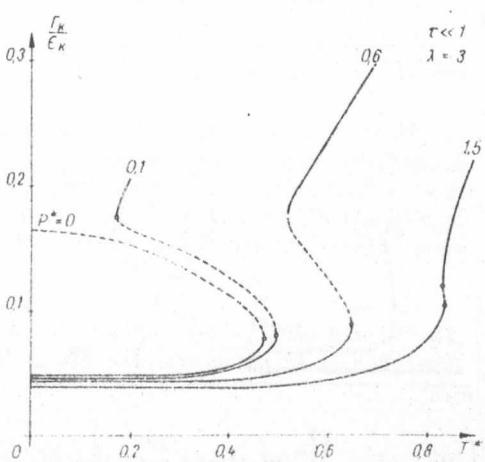
4.10. ábra. A gyengén kötött ($\lambda = 2{,}0$) anharmonikus kristály self-consistens egyenletének megoldásai a T^* redukált hőmérséklet függvényében a P^* redukált nyomás különböző értékei mellett ($\theta \propto \omega_D$)



4.11. ábra. A gyengén kötött anharmonikus kristály ($\lambda \approx \lambda_0 \approx 2{,}2$) T_s^* redukált instabilitási hőmérséklete a P^* redukált nyomás függvényében ($\theta \propto \omega_D$)



4.12. ábra. A self-consistens fononok $\epsilon_{\vec{k}j}/\omega_{0\vec{k}j}$ frekvenciája a T^* redukált hőmérséklet függvényében a $\{\vec{k}j\}$ értékpár egy adott értéke mellett ($\lambda = 3$; $\theta \approx \omega_D$)



4.13. ábra. A self-consistens fononok $\Gamma_{\vec{k}j}/\epsilon_{\vec{k}j}$ csillapodása a T^* redukált hőmérséklet függvényében a $\{\vec{k}, j\}$ értékpár egy adott értéke mellett ($\lambda = 3$; $\theta \approx \omega_D$)

A renormált fonon frekvenciákat és a fononok csillapodását (4.1.15)-nek megfelelően, a (4.3.3), (4.3.4), (4.3.8) és (4.1.30) formulák figyelembevételével

$$\frac{\epsilon_k}{\omega_{0k}} = \alpha - \frac{6}{\lambda}\{2 + 1/\gamma\}^2 \left\{ \mathrm{Re}\, S_{0k} + \frac{3\pi^4}{5}\left(\frac{\tau}{\alpha}\right)^4 \mathrm{Re}\, S_{1k} \right\} \tag{4.3.34}$$

$$\frac{\Gamma_k}{\omega_{0k}} = \frac{6}{\lambda}\{2 + 1/\gamma\}^2 \left\{ \mathrm{Im}\, S_{0k} + \frac{3\pi^4}{5}\left(\frac{\tau}{\alpha}\right)^4 \mathrm{Im}\, S_{1k} \right\} \tag{4.3.35}$$

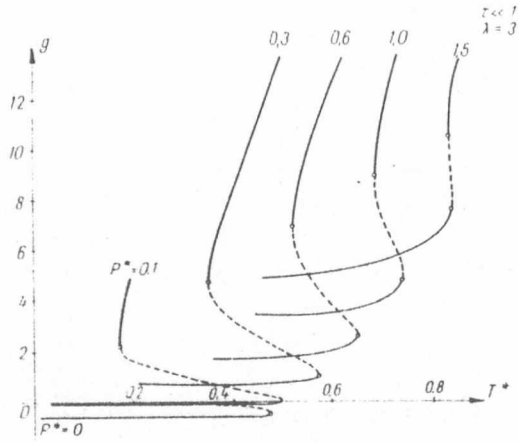
alakban írhatjuk fel. Számításainkban a $\mathrm{Re}\, S_{0k} \approx \mathrm{Im}\, S_{0k} \approx 1{,}85 \cdot 10^{-3}$ és $\mathrm{Re}\, S_{1k} \approx \mathrm{Im}\, S_{1k} \approx 1{,}25 \cdot 10^{-2}$ közelítő értéket használtuk. A 4.12. és 4.13. ábrákon az ϵ_k/ω_{0k} renormált fonon frekvenciák és a Γ_k/ϵ_k fonon csillapodások hőmérséklet-függését mutatjuk be $\lambda = 3$ esetében. Az ábrákon jól látható, hogy mind a két mennyiség gyengén függ a hőmérséklettől a $T^* \gtrsim T_s^*$ hőmérséklettartományban. Mint láthatjuk, a fononok félértékszélessége az instabilitási hőmérséklet környezetében kis értékű az alacsony hőmérsékletek határesetében is.

A belső energia (4.1.16) és a szabadenergia (4.1.17) kifejezéseit az alacsony hőmérsékletek határesetében

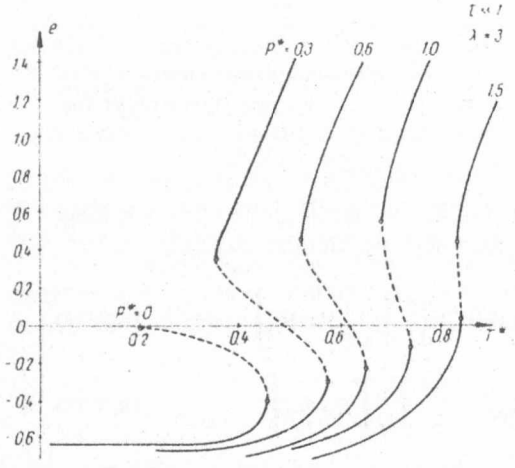
$$e = \frac{1}{N\omega_{0L}} E = \frac{\lambda}{2}\left\{\alpha^2(\gamma - 1) + \frac{P^*}{8}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2\right\} + 5\tilde{f}_3 \tag{4.3.36}$$

$$f = \frac{1}{N\omega_{0L}} F = \alpha\left\{1 - \frac{\pi^4}{5}\left(\frac{\tau}{\alpha}\right)^4\right\} - \frac{\lambda}{2}\left\{\alpha^2(\gamma + 1) - \frac{P^*}{8}\left(\frac{l}{r_0}\right)^2\right\} + \tilde{f}_3 \tag{4.3.37}$$

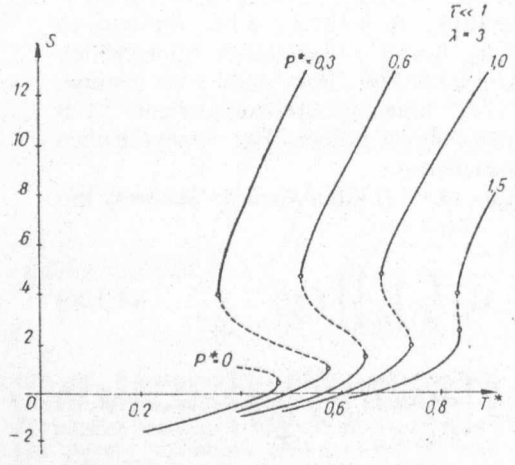
alakban írhatjuk fel, ahol a (4.1.33) és a (4.3.6) kifejezéseket vettük figyelembe



4.14. ábra. A gyengén kötött ($\lambda=3$) anharmonikus kristály $g=(1/N\omega_{0L})F+3P^*v^*$ termodinamikai potenciálja a T^* redukált hőmérséklet függvényében ($\theta\ll\omega_D$)



4.15. ábra. A gyengén kötött ($\lambda=3$) anharmonikus kristály $e=(1/N\omega_{0L})E$ belső energiája a T^* redukált hőmérséklet függvényében ($\theta\ll\omega_D$)



4.16. ábra. A gyengén kötött ($\lambda=3$) anharmonikus kristály $s=(1/Nk)$ S entrópiája a T^* redukált hőmérséklet függvényében ($\theta\ll\omega_D$)

továbbá azt, hogy a (4.1.18) kifejezés az alacsony hőmérsékletek határesetében

$$F_0 = N\omega_{0L}\left\{1-\frac{\pi^4}{5}\left(\frac{\tau}{\alpha}\right)^4\right\} \tag{4.3.38}$$

alakban írható. A 4.14. ábrán a redukált termodinamikai potenciál $g = f+3P^*v^*$, a 4.15. ábrán az e belső energia és a 4.16. ábrán a redukált entrópia $s=(1/N\cdot k)\,S$ hőmérsékletfüggését ábrázoltuk $\lambda=3$ esetében. Megjegyezzük, hogy a $v^*(P^*)$ függvény az alacsony hőmérsékletek határesetében is épp olyan van der Waals-jelleget mutat, mint amilyen a magas hőmérsékletek esetében a 4.7. ábrán látható, ezért ezt az ábrát itt nem mellékeljük.

α) Kis nyomás $P^*\ll 1$ esete.

Vizsgáljuk most meg azt az esetet, mikor a kristályra kis nyomás hat: $P^*\ll 1$. Behelyettesítve ekkor a (4.3.9) kifejezéseket a (4.1.34) egyenletbe, a kristály self-consistens egyenletét

$$\lambda y\left(1-\frac{9z}{2\lambda}v_0e^{y/2}\right) = e^{y/2}\left\{1-\frac{p}{2}e^y+\eta e^{2y}\left[1+\frac{9z}{2\lambda}(v_1-v_0)e^{y/2}\right]\right\} \tag{4.3.39}$$

alakban nyerjük, ahol $\lambda=z\epsilon/\varepsilon_0^{(0)}$; $\eta=(3\pi^4/5)(\theta^4/\omega_{0D}^3\varepsilon_0^{(0)})\ll 1$ és $p=\dfrac{P^*}{8}\left(\dfrac{l_0}{r_0}\right)^2$. A (4.3.39) self-consistens egyenletnek valós megoldása akkor létezik, ha $\theta\leqq\theta_s$, ahol a θ_s instabilitási hőmérsékletet a

$$\frac{\theta_s}{\omega_{0D}} \approx 0{,}11\,(\lambda-\lambda_s)^{1/4} \approx 0{,}1\,(P^*-P_0^*)^{1/4} \tag{4.3.40}$$

formula adja meg. A kristálynak nincs stabil állapota még a $\theta=0$ hőmérsékleten sem, ha az atomok dimenzió nélküli kötési paramétere $\lambda<\lambda_s\approx 2{,}2(1-0{,}26\,P^*)$, vagy ha a kristályra ható nyomás $P^*<P_0^*\approx 1{,}7(2{,}2-\lambda)$. Megjegyezzük, hogy $\theta\approx\theta_s\ll\omega_D$ esetében a redukált nyomás $P^*\approx 4{,}5\,p$. Az instabilitási hőmérséklet közelében $\tau=\theta/\theta_s\lesssim 1$ a (4.3.39) self-consistens egyenlet megoldását

$$y = 1{,}3\{1+0{,}3\,P^*-1{,}5(\lambda-\lambda_s)-\sqrt{(\lambda-\lambda_s)(1-\tau^4)}\,[1+1{,}5(\lambda-\lambda_s)]+ \\ +4{,}6(\lambda-\lambda_s)(1-\tau^4)\} \tag{4.3.41}$$

alakban állíthatjuk elő.

A (4.1.15) renormált fonon frekvenciákat $\tau\lesssim 1$ esetében az

$$\epsilon_{kj} = 0{,}52\omega_{0kj}\{1+0{,}2P^*+(\lambda-\lambda_s)+0{,}65\sqrt{(\lambda-\lambda_s)(1-\tau^4)}-47S'_{0kj}-0{,}13(\lambda-\lambda_s)\tau^4S'_{1kj}\} \tag{4.3.42}$$

kifejezés adja meg. A renormált fonon frekvencia komplex mennyiséggé válik, ha $\lambda<\lambda_s$, illetve ha $\theta>\theta_s$, ami a rács rezgési instabilitását jelenti. Az instabilitási hőmérséklet közelében a fononok csillapodását

$$\Gamma_{kj}(\omega_{kj}) = \omega_{0kj}\varepsilon_0^{(0)}\frac{g^2}{f^3}\{S''_{0kj}+\eta e^{2y}S''_{1kj}\} \approx 25\,\omega_{0kj}\{S''_{0kj}+\eta S''_{1kj}\} \tag{4.3.43}$$

alakban írhatjuk fel, megjegyezzük, hogy ebből a kifejezésből, akárcsak a magas hőmérsékletek határesetében, a $\Gamma_{kj}/\epsilon_{kj}\approx 10^{-1}$ nagyságrend adódik.

A kristály atomjainak (4.3.11) egyensúlyi távolsága és evvel együtt természetesen a kristály térfogata, valamint a (4.1.16) belső energiája, amelyet esetünkben az

$$\frac{1}{N}E = -\frac{z\epsilon}{2} + \varepsilon_0^{(0)}\{0{,}97 - 0{,}6P^* + 0{,}05(\lambda - \lambda_s) +$$

$$+ 1{,}4(\lambda - \lambda_s)(1-\tau^4) - 0{,}28\sqrt{(\lambda-\lambda_s)(1-\tau^4)}\,[1 + 1{,}4(\lambda - \lambda_s)]\} \qquad (4.3.44)$$

képlet fejez ki, véges marad, ha $\theta \to \theta_s$. De a lineáris hőtágulási együttható

$$\alpha_T = k\frac{90}{al\epsilon}\frac{3\pi^4}{5}\frac{\theta^3}{\omega_{0D}^3}\left\{\frac{1 - 1{,}5(\lambda-\lambda_s)}{\sqrt{(\lambda-\lambda_s)(1-\tau^4)}} - 9{,}3\right\}, \qquad (4.3.45)$$

és az állandó nyomáson mért fajhő

$$C_p \approx k\frac{12\pi^4}{5}\frac{\theta^3}{\omega_{0D}^3}\left\{\frac{14[1 + 1{,}4(\lambda-\lambda_s)]}{\sqrt{(\lambda-\lambda_s)(1-\tau^4)}} - 1{,}4\cdot 10^2\right\} \qquad (4.3.46)$$

a végtelenhez tart, ha $\theta \to \theta_s$.

Ha $\varepsilon_0^{(0)} \ll z\epsilon$, vagyis kis anharmonicitás esetében a (4.3.39) egyenlet megoldását

$$y = \frac{1}{\lambda}\left\{1 - \frac{P^*}{16} + \left(\frac{1}{84}\frac{h}{f^2} + \nu_0\frac{g^2}{f^3}\right) + \eta\left(1 + \frac{1}{14}\frac{h}{f^2} + \nu_1\frac{g^2}{f^3}\right)\right\} \qquad (4.3.47)$$

alakban írhatjuk fel, ahol $P^* \approx 8p$, ha $y \ll 1$. A (4.3.47) megoldás felhasználásával a fizikai mennyiségekre az

$$\epsilon_{kj} = \omega_{0kj}\left\{1 + \frac{P^*}{16} - \varepsilon_0^{(0)}\left[\frac{1}{84}\frac{h}{f^2}(1+\eta) + \frac{g^2}{f^3}(\mathrm{Re}\,S_{0kj} + \eta\,\mathrm{Re}\,S_{1kj})\right]\right\}, \qquad (4.3.48)$$

$$\Gamma_{kj} = \omega_{0kj}\varepsilon_0^{(0)}\frac{g^2}{f^3}(\mathrm{Im}\,S_{0kj} + \eta\,\mathrm{Im}\,S_{1kj}), \qquad (4.3.49)$$

$$\frac{1}{N}E = -\frac{z\epsilon}{2} + \varepsilon_0^{(0)}\left\{1 - \varepsilon_0^{(0)}\left[\frac{1}{168}\frac{h}{f^2} + (5B - \nu_0)\frac{g^2}{f^3}\right] + \right.$$

$$\left. + \eta\left[1 + \varepsilon_0^{(0)}\left(\frac{1}{28}\frac{h}{f^2} + (\nu_1 - 5C)\frac{g^2}{f^3}\right)\right]\right\}, \qquad (4.3.50)$$

$$C_p = k\frac{12\pi^4}{5}\frac{\theta^3}{\omega_{0D}^3}\left\{1 + \varepsilon_0^{(0)}\left[\frac{1}{28}\frac{h}{f^2} + (\nu_1 - 5C)\frac{g^2}{f^3}\right]\right\}, \qquad (4.3.51)$$

$$\alpha_T = k\frac{1}{2al\epsilon}\frac{3\pi^4}{5}\frac{\theta^3}{\omega_{0D}^3}\left\{1 + \varepsilon_0^{(0)}\left(\frac{1}{14}\frac{h}{f^2} + \nu_1\frac{g^2}{f^3}\right)\right\} \qquad (4.3.52)$$

formulákat vezethetjük le, amelyek leírják a kristály tulajdonságait az alacsony hőmérsékletek tartományában, távol az instabilitási hőmérséklettől.

Megjegyezzük, hogy a numerikus számítások eredményei és az analitikus alakban levezetett formuláink az alacsony hőmérsékletek esetében is igen jó egyezést mutatnak.

4.4. *Az instabilitási hőmérséklet és a kritikus hőmérséklet a pszeudoharmonikus közelítésben*

A teljesség kedvéért kiszámítjuk az instabilitási hőmérsékletet és a kritikus hőmérsékletet a pszeudoharmonikus közelítésben is.

A kristály (4.1.13) self-consistens egyenletét pszeudoharmonikus közelítésben

$$\overline{u^2(l)} = \frac{1}{zf(0,l)N} \sum_{kj} \omega_{kj} \coth(\omega_{kj}/2\theta) \tag{4.4.1}$$

alakban írhatjuk fel, ahol az ω_{kj} pszeudoharmonikus frekvenciát a (4.1.5), a $f(0,l)$ pszeudoharmonikus erőállandót pedig a (4.1.9) formulák határozzák meg. A (4.4.1) egyenletben térjünk át a $\{\vec{k}, j\}$ szerinti összegezésről az ω szerinti integrálásra az

$$\frac{1}{3N} \sum_{kj} (\cdots) = \int_0^{\omega_L} g(\omega)\, d\omega (\cdots) = \frac{1}{2} \int_0^2 dx\, G(x)(\cdots) \tag{4.4.2}$$

formula felhasználásával, ahol $x = 2(\omega/\omega_{0L})$ és $G(x)$ a [146] dolgozatban kiszámított eloszlási függvény. Ekkor a (4.4.1) egyenletet

$$\lambda \alpha y(\alpha) = \frac{3}{8 \cdot 1{,}02} \int_0^2 dx\, G(x) x \coth\left(\frac{\alpha x}{4\tau}\right) \tag{4.4.3}$$

alakban állíthatjuk elő, ahol az $y(\alpha)$ függvényt a (4.3.5) és (4.4.7) formulák határozzák meg. Összehasonlítva a (4.4.3) self-consistens egyenletet a lineáris lánc esetében kapott (3.1.38) self-consistens egyenlettel, láthatjuk, hogy ezek az egyenletek analóg szerkezetűek, és ennek megfelelően analitikai tulajdonságaik, illetve megoldásaik tulajdonságai is hasonlóak. Ezért feleslegesnek érezzük itt megismételni a 3. fejezetben mondottakat a self-consistens egyenlet megoldásainak viselkedésével kapcsolatban, hanem mindjárt rátérünk az instabilitási hőmérséklet és a kritikus hőmérséklet kiszámítására.

Mint láttuk, az instabilitási hőmérsékletet a (4.4.3) egyenlet és annak deriváltja

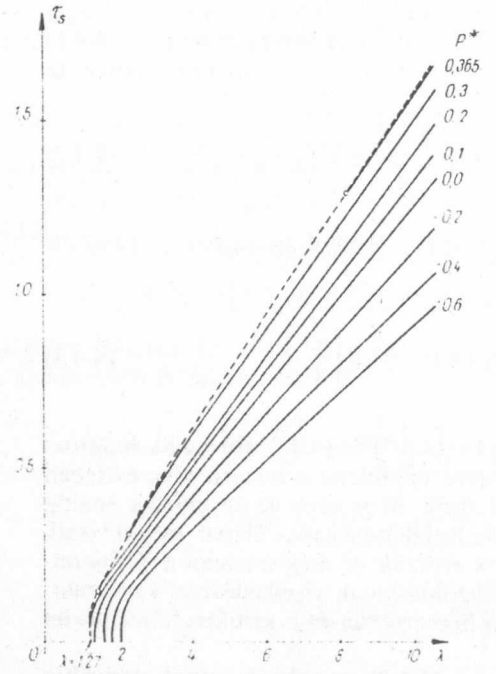
$$\lambda\{y(\alpha) + \alpha y'(\alpha)\} = -0{,}3676 \frac{1}{4\tau} \int_0^2 dx\, G(x) x^2 \operatorname{sh}^{-2}\left(\frac{\alpha x}{4\tau}\right) \tag{4.4.4}$$

szimultán megoldása adja meg. A kritikus hőmérséklet kiszámításához szimultán kell megoldani a (4.4.3), (4.4.4) egyenleteket és a (4.4.3) egyenlet kétszeri deriválásából nyert

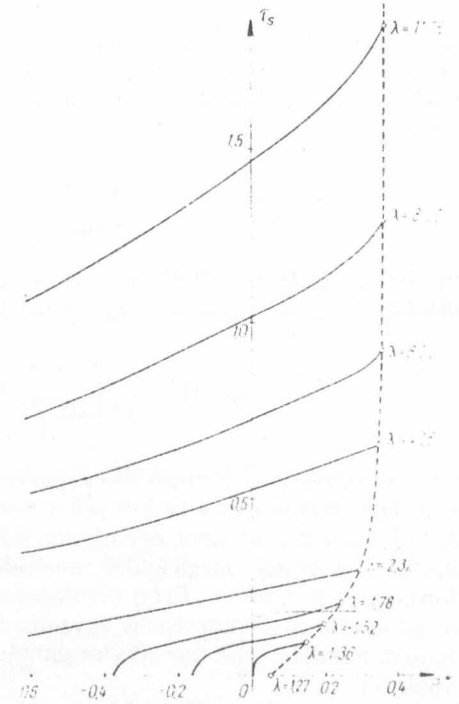
$$\lambda\{2y'(\alpha) + \alpha y''(\alpha)\} = 0{,}3676 \left(\frac{1}{4\tau}\right)^2 \int_0^2 dx\, G(x) x^3 \operatorname{ch}\left(\frac{\alpha x}{4\tau}\right) \operatorname{sh}^{-3}\left(\frac{\alpha x}{4\tau}\right) \tag{4.4.5}$$

egyenletet.

A fenti egyenletrendszereket numerikusan, gépi úton oldottuk meg, a számítások eredményeit a 4.17. és 4.18. ábrán mutatjuk be. A 4.17. ábrán a $\tau_s = \theta_s/\omega_{0L}$ instabilitási hőmérsékletet ábrázoltuk, mint a λ kötési paraméter függvényét, a 4.18. ábrán az instabilitási hőmérsékletet mint a P^* redukált nyomás függvényét adtuk meg néhány λ érték esetére. Mindkét ábrán a kritikus hőmérsékletet a szaggatott vonallal rajzolt görbe reprezentálja. Mivel az alacsony hőmérsékletek esetében ($\tau \approx 0$) a fenti formulákkal végzett gépi számítások hibája nagy, erre az esetre megfelelő sorfejtést alkalmazva külön is elvégeztük a numerikus számításokat.



4.17. ábra. Az anharmonikus kristály τ_s instabilitási hőmérséklete pszeudoharmonikus közelítésben, a λ kötési paraméter függvényében a P^* redukált nyomás különböző értékei mellett



4.18. ábra. Az anharmonikus kristály τ_s instabilitási hőmérséklete pszeudoharmonikus közelítésben, a P^* redukált nyomás függvényében a λ kötési paraméter különböző értékei mellett

Ha az atomok dimenzió nélküli kötési paramétere $\lambda \cong 12$, a redukált kritikus hőmérsékletre a $T_c^* = \theta_c/\varepsilon = 11{,}76\,\tau_c/\lambda \approx 1{,}56$ és a redukált kritikus nyomásra a $P_c^* \approx 0{,}37$ értékeket kaptuk. Mint az ábrákból láthatjuk, a kritikus hőmérséklet nem létezik az alacsony hőmérsékletek esetében, ha $P^* = 0$ és λ egy meghatározott értéknél kisebb. A numerikus számítások arra az eredményre vezettek, hogy $\tau = 0$ esetében a kritikus nyomás $P_c^* \approx 0{,}052$, és a megfelelő kötési paraméterérték $\lambda_s^c \approx 1{,}27$.

A [75] dolgozatban $P^* \ll 1$ esetében kiszámították az instabilitási hőmérsékletet a magas ($\tau \gg 1$), illetve az alacsony ($\tau \ll 1$) hőmérsékletek határeseteiben, és az

alábbi kifejezéseket nyerték:

$$\tau_s = \frac{1{,}02\lambda}{3e}\left\{1+\frac{e}{5{,}1}P^*-\frac{e}{24}\left(\frac{3}{1{,}02\lambda}\right)^2\right\} \qquad (\tau\gg 1;\ P^*\ll 1), \tag{4.4.6}$$

$$\tau_s = \frac{1{,}05}{\pi e}\left\{\frac{10}{3e}(\lambda-\lambda_s)\right\}^{1/4};\quad \lambda_s = \frac{e}{2}\left(1-\frac{e^2}{7{,}12}P^*\right) \qquad (\tau\ll 1;\ P^*\ll 1). \tag{4.4.7}$$

A numerikus számítások eredményei jó egyezést mutatnak a (4.4.6) és a (4.4.7) aszimptotikus kifejezésekkel $P^*\ll 1$ esetében.

4.5. *Összefoglalás*

Az anharmonikus kristályoknak dolgozatunk 2. fejezetében kifejtett self-consistens elméletét egy lapcentrált köbös ráccsal rendelkező kristály tulajdonságainak a vizsgálatára alkalmaztuk, a közvetlenül szomszédos atomok centrális párkölcsönhatását feltételezve. A feladat ilyen konkretizálásával a számításokat úgy vihettük végig, hogy azok konkrét, számszerű eredményekre vezessenek.

Először modellünkre vonatkozatva levezettük a kristály (4.1.13) self-consistens egyenletét. Majd a self-consistens egyenletet a self-consistens potenciál (4.1.12) kifejezésének és a kristály (4.1.14) állapotegyenletének figyelembevételével megoldottuk, s kiszámítottunk néhány, a kristály tulajdonságait jellemző mennyiséget mint a kötési energia, a hőmérséklet és a nyomás függvényét. Külön-külön vizsgáltuk a kristály tulajdonságait állandó nyomás, illetve állandó térfogat esetén.

Tekintsük át eredményeinket először arra az esetre vonatkoztatva, amikor a kristályra állandó külső nyomás hat.

Megmutattuk, hogy a kristályrács, mint az atomoknak a kölcsönhatási potenciál vonzó része által létrehozott kötött állapota, kis nyomások ($P<P_c$) esetében a $T_s(P)$ instabilitási hőmérsékleten instabillá válik a kollektív gerjesztések — a self-consistens fononok — terjedése vonatkozásában. A $T_s(P)$ instabilitási hőmérsékletet kiszámítottuk mint a kötési paraméter és a nyomás függvényét az alacsony és a magas hőmérsékletek határeseteiben: a 4.2. és a 4.11. ábra, illetve a (4.3.20) és a (4.3.40) képletek adják meg ezt a mennyiséget. Kiszámítottuk az instabilitási hőmérsékletet a pszeudoharmonikus közelítésben is: a 4.17. és a 4.18. ábrák, illetve a [75] dolgozat alapján a (4.4.6) és (4.4.7) formulák adják meg az instabilitási hőmérsékletet a pszeudoharmonikus közelítésben. Összehasonlítva az effektív köbös anharmonikus és a pszeudoharmonikus közelítésben nyert eredményeket

$$\frac{\theta_s^{ps}}{\theta_s} \approx 2{,}5 \qquad (\theta_s\gg\omega_D) \tag{4.5.1}$$

$$\frac{\lambda_s^{ps}}{\lambda_s} \approx 0{,}6 \qquad (\theta_s\ll\omega_D), \tag{4.5.2}$$

azt láthatjuk, hogy azok eléggé különböznek egymástól. Láthatjuk, hogyha figyelembe vesszük a potenciális energia sorfejtésének a fononok csillapodására vezető páratlan hatványkitevőjű tagjait, ez csökkenti az instabilitási hőmérsékletet, viszont

megnöveli a kötési paraméter kritikus értékét. Ezt az eredményt a fizikai szemlélet alapján könnyen megérthetjük, ha figyelembe vesszük, hogy a perturbációszámítás második közelítése a rendszer energiájának csökkentésére, következésképpen a rács stabilitásának a csökkenésére vezet.

Itt kívánjuk megjegyezni, hogy számításainkból következik az a szemléletesen kézenfekvő eredmény is, hogy a gyengén kötött atomokból felépített kristályrácsnak már a $T=0\,^{\circ}\mathrm{K}$ hőmérsékleten sincs stabilis állapota, mert annak a kialakulását az ez esetben nagymértékű nullponti rezgések megakadályozzák.

Mint láttuk, az instabilitási hőmérséklet környezetében a self-consistens fononok frekvenciája

$$\in_{\vec{k}j} \approx C_1(\vec{k}j) + C_2(\vec{k}j)\sqrt{1 - T/T_s(P)} \tag{4.5.3}$$

alakban írható fel, tehát $T > T_s(P)$ esetében a fononok frekvenciája komplex mennyiséggé válik, ami a kristály adott állapotának instabilitását jelenti. Megjegyezzük, hogy a self-consistens fononok csillapodása, mint azt a 4.4. és 4.13. ábrákon láthatjuk, az instabilitási hőmérséklet környezetében $T \lesssim T_s(P)$ kis értékű: $\Gamma_{\vec{k}j}/\in_{\vec{k}j} \approx 0{,}1$. Az atomok relatív elmozdulásának a négyzetes középértékéből vont négyzetgyök eredményeink szerint az instabilitási hőmérsékleten is lényegesen kisebb, mint az atomok egyensúlyi távolsága:

$$\sqrt{\overline{u^2(l)}}/l \approx 0{,}10 \qquad (\theta \gg \omega_D), \tag{4.5.4}$$

$$\sqrt{\overline{u^2(l)}}/l \approx 0{,}14 \qquad (\theta \ll \omega_D). \tag{4.5.5}$$

Ezért mondhatjuk, hogy ebben az esetben a rendszer kollektív gerjesztéseire vezető hosszú hatótávolságú korrelációknak lényeges szerepük van, és a kristálynak a $T_s(P)$ hőmérsékleten fellépő instabilitása a fenti kollektív gerjesztési kép érvényességének a megszűnését jelenti.

Lényeges megjegyeznünk, hogy a 4.2. ábrán bemutatott $T_s^*(P^*)$ instabilitási görbe és a nemesgáz kristályoknak a szaggatott vonallal jelölt redukált olvadáspontgörbéje [147] meglehetősen közel fekszik egymáshoz. Ez arra utal, hogy kis nyomások esetében ($P \ll P_c$) a kristály rezgési instabilitásának lényeges szerepe van az olvadás jelenségében.

Érdemes megjegyeznünk továbbá, hogy kis nyomások esetén az instabilitási hőmérsékletnél magasabb hőmérsékleten egy második stabilis állapot is létezik. Ez az állapot, amelyet a 4.1. és a 4.8., 4.9. ábrák felső részén láthatunk, a mi egyfázisú modellünk esetében ugyancsak egy, a lapcentrált köbös rács szimmetriájával rendelkező kristályállapot, amely állapotban azonban az atomok relatív elmozdulásának a négyzetes középértéke nagyobb, mint az első stabil állapotban.

Mint a 4.3—4.7. és a 4.12—4.16. ábrákon láttuk, a kristály tulajdonságait jellemző fizikai mennyiségek van der Waals-jellegű viselkedést mutatnak. Ez arra utal, hogy a $T_s(P)$ görbe mentén elsőrendű fázisátalakulás megy végbe. Itt utalunk arra az eredményünkre is, hogy a lineáris hőtágulási együttható α_T (4.3.25), (4.3.45) és az állandó nyomáson mért fajhő c_p (4.3.26), (4.3.46) az instabilitási hőmérséklet környezetében $\sim(1 - T/T_s)^{-1/2}$-vel arányosak, és így a végtelenhez tartanak, ha $T \to T_s$.

Nagy nyomások esetében ($P \geqq P_c$) azonban a nyomás, mint külső tér stabilizálja a kristályt, a rácsrezgések már nem képesek lerombolni a kristályrácsot, mint az atomok kötött állapotát. A P_c kritikus nyomás éppen azt a nyomásértéket jelöli, amelynél a rács rezgési instabilitása megszűnik.

Fentebb kifejtett képünkbe jól beleillik az anharmonikus kristály stabilitása állandó térfogaton. Az állandó térfogat feltételezése esetén a fellépő (4.2.10), illetve (4.2.17) nyomás a hőmérséklettel gyorsan nő, és az állandó térfogat fenntartásához szükséges nyomás, mint külső tér, képes stabilizálni a kristályt. Meg kívánjuk azonban jegyezni, hogy nagy nyomások esetén a kölcsönhatási potenciál hard-core részét kell megfelelő gondossággal figyelembe venni.

A kis anharmonicitások esetében megengedhető közelítések figyelembevételével elvégzett számításaink eredményei jól megegyeznek a perturbációszámítás módszereivel nyert eredményekkel [140]—[145].

5. Összefoglalás

A tudományos-technikai fejlődés jelenlegi szakaszára az automatizálás és a számítógépek mind tömegesebb alkalmazása, az előírt paraméterekkel jellemzett, különleges tulajdonságú anyagok felhasználása a jellemző. A fejlődés új iparágak létrehozását, új anyagok és új technológiai eljárások kidolgozását és bevezetését követeli meg. Az előrehaladás tehát az anyagok tulajdonságainak, a külső hatásokra bennük lejátszódó folyamatoknak az alapos ismeretét és elmélyült megértését igényli, ez indokolja a szilárdtest-fizika és általában a kondenzált rendszerek fizikájának az utóbbi évtizedben világszerte megfigyelhető dinamikus fejlődését.

A szilárdtest-fizika egyik fontos kutatási iránya a kristályos szerkezettel rendelkező anyag tulajdonságainak vizsgálata. A kristályrács atomjainak rezgései és a kristály dinamikai, termodinamikai és rugalmas tulajdonságai között szoros kapcsolat áll fenn, a rácsrezgések tanulmányozásának egyik fontos célkitűzése éppen az, hogy megadja a kristály makroszkopikus tulajdonságainak a mikroszkópikus magyarázatát. A kísérleti technikának az utóbbi évtizedben lezajlott rohamos fejlődése azt is lehetővé tette, hogy képletesen szólva leszálljunk a rezgő atomok világába, és részleteiben is tanulmányozzuk mozgásukat. Nem tekinthető véletlennek tehát, hogy a rácsrezgések tanulmányozásának igen kiterjedt irodalma van, és minden korszak a tudomány és a számítási technika fejlettségének az adott fokán igyekezett megoldani ezt a feladatot.

A kristályok dinamikai elmélete, amelynek *Debye* [1], *Born* és *Kármán* [2] rakták le az alapjait, már az atomok rezgéseinek anharmonicitását figyelembe nem vevő harmonikus közelítésben, illetve azt csak a perturbációszámítás szokásos módszereivel figyelembe vevő közelítésben, nagy vonalakban általában helyesen tükrözi a kristály tulajdonságait.

Az elmélet a fenti megfogalmazásban azonban nyilvánvaló ellentmondásra vezet a kísérleti tapasztalattal a kvantumkristályok esetében [44], amelyeknél az atomok nullponti rezgéseinek az amplitúdói nagyok, és így rezgéseik anharmonikus volta minden hőmérsékleten lényeges.

A neon, az argon, a kripton és a xenon nemesgáz kristályok vonatkozásában pedig bebizonyosodott [45], [46], hogy a perturbációs közelítés, amely a $T \lesssim 0{,}3 T_m$ (T_m az olvadási hőmérséklet) hőmérsékleti tartományban e kristályok tulajdonságait jellemző dinamikai és termodinamikai mennyiségeket illetően a megfelelő kísérleti adatokkal jól megegyező eredményekre vezet, a $T > (0{,}3—0{,}5) T_m$ hőmérsékleti tartományban már nem biztosítja e kristályok tulajdonságainak kielégítő leírását az atomok rezgéseinek erősen anharmonikus jellege miatt.

A fentiek alapján ki kell dolgozni a kristályok dinamikai elméletének egy olyan általánosítását, amely

a) lehetővé teszi a kvantumkristályok tárgyalását,

b) a kristály dinamikai, termodinamikai és rugalmas tulajdonságainak megfelelő leírását adja a kristály létezésének teljes hőmérsékleti tartományában.

E cél elérése érdekében a kristályrácsot alkotó atomok anharmonikus kölcsönhatását minden rendben következetesen figyelembe kell venni, self-consistens tárgyalásmódot kell alkalmazni. A self-consistens tárgyalásmód bevezetésének a szükségességére *Born* [4] hívta fel a figyelmet.

E feladat megoldása vonatkozásában elért eredményeinket az alábbiakban foglaljuk össze:

1. Kidolgoztuk az anharmonikus kristályoknak a termodinamikai Green-függvények felhasználásán alapuló self-consistens elméletét.

Megmutattuk, hogy megfelelően megválasztott termodinamikai Green-függvények segítségével ki tudjuk fejezni a kristály fizikai tulajdonságait jellemző mennyiségeket.

A kidolgozott self-consistens elmélet az anharmonikus kölcsönhatás járulékait minden rendben számításba veszi.

Az elmélet kiindulási közelítése, a pszeudoharmonikus közelítés a self-consistens fononok csillapodás nélküli terjedését írja le. Az elmélet további közelítéseiben a self-consistens fononok csillapodására és frekvenciájuk reformálására vezető háromfononos, négyfononos s így tovább rugalmatlan szórási folyamatok vehetők figyelembe. Részletesen vizsgáltuk a kidolgozott self-consistens elméletnek a fononok csillapodására a legalacsonyabb rendben vezető háromfononos rugalmatlan szórási folyamatokat figyelembe vevő effektív köbös közelítését.

Megjegyezzük, hogy gyakorlatilag egyidejűleg, egymástól és tőlünk függetlenül kidolgozták az anharmonikus kristályok self-consistens elméletének két másik változatát is. Az egyik változat a variációs elvet [56], a másik változat a diagram-technikát [69] felhasználva építi fel az anharmonikus kristályok self-consistens elméletét. *Werthamer* [56], [65] és *Plakida* [90], [91] kimutatták, hogy az elmélet e három változata ekvivalens.

2. Elméletünket először egy modellfeladat, az anharmonikus lineáris lánc tulajdonságainak a vizsgálatára alkalmaztuk. E feladat tárgyalása során mutattunk rá először [85], hogy az elmélet a lineáris lánc instabilitására vezet, ha a lineáris lánc atomjainak nullponti energiája megfelelően nagy, illetve, ha a hőmérséklet megfelelően magas.

3. A közvetlenül szomszédos atomok centrális párkölcsönhatását feltételezve részletesen vizsgáltuk a lapcentrált köbös ráccsal rendelkező kristály tulajdonságait és bemutattuk, hogy elméletünk milyen új fizikai eredményekre vezet.

4. Megmutattuk, hogy a kristályrács, mint az atomoknak a kölcsönhatási potenciál vonzó része által létrehozott kötött állapota, kis nyomások ($P<P_c$) esetében a $T_s(P)$ instabilitási hőmérsékleten instabillá válik a kollektív gerjesztések — a self-consistens fononok — terjedése vonatkozásában. Mint láttuk, a self-consistens fononok ϵ_{kj} frekvenciája a $T_s(P)$ instabilitási hőmérséklet környezetében az $\epsilon_{kj}=C_1(\vec{k},j)+C_2(\vec{k},j)\sqrt{1-T/T_s(P)}$ alakban írható fel, tehát $T>T_s(P)$ esetében a fononok frekvenciája komplex mennyiséggé válik, ami a kristály adott állapotának az instabilitását jelenti [5]. Megjegyezzük, hogy a self-consistens fononok csillapo-

dása, mint azt a 4.4. és 4.13. ábrákon láthatjuk, az instabilitási hőmérséklet környezetében $T \lesssim T_s(P)$ kis értékű. Az atomok relatív elmozdulásának a négyzetes középértékéből vont négyzetgyök eredményeink szerint az instabilitási hőmérsékleten is lényegesen kisebb, mint az atomok egyensúlyi távolsága: $\sqrt{\overline{u^2(l)}}/l \approx 0{,}1$. Mindez arra mutat, hogy ebben az esetben a rendszer kollektív gerjesztéseire vezető hosszú hatótávolságú korrelációknak lényeges szerepük van, és a kristálynak a $T_s(P)$ hőmérsékleten fellépő instabilitása a fenti kollektív gerjesztési kép érvényességének a megszűnését jelenti.

A 4.2. ábrán bemutatott $T_s^*(P)$ instabilitási görbe és a nemesgáz kristályoknak a szaggatott vonallal jelölt redukált olvadáspont-görbéje $T_m^* = 0{,}5(1+0{,}2P^*)$ [147], meglehetősen közel fekszik egymáshoz. Ez a tény arra utal, hogy kis nyomások ($P < P_c$) esetében a kristály rezgési instabilitásának lényeges szerepe van az olvadás jelenségében.

Nagy nyomások ($P \gtrsim P_c$) esetében azonban a nyomás, mint külső tér, stabilizálja a kristályt: a rácsrezgések már nem képesek lerombolni a kristályrácsot, mint az atomok kötött állapotát. A P_c kritikus nyomás éppen azt a nyomásértéket jelöli, amelynél a rács rezgési instabilitása megszűnik. A kristálynak a nagy nyomások ($P \gtrsim P_c$) esetében elméletünkből következő stabilitása véleményünk szerint arra utal, hogy ekkor a hard-core korrelációkkal kapcsolatos rend-rendezetlenség (order-disorder) átmeneteknek van lényeges szerepük az olvadás jelenségében. E probléma mélyebb tanulmányozásához azonban a hard-core korrelációkat és a vakanciák megjelenését kell kellő gondossággal figyelembe venni.

5. Megmutattuk, hogy kis tömegű, gyengén kötött atomokból felépített kristály esetében az atomok kötött állapotát már a kvantummechanikai nullponti rezgések is lerombolhatják, vagyis kellően kis értékű kötési energia esetében a kristálynak már a $T = 0\,^\circ$K hőmérsékleten sincs stabil állapota. A nyomás azonban ebben az esetben is stabilizálhatja a kristályt. Az instabilitási hőmérsékletet, mint a nyomás függvényét a gyengén kötött atomokból felépített kristályok esetében a 4.11. ábrán mutattuk be.

6. A közvetlenül szomszédos atomok centrális párkölcsönhatását feltételezve kiszámítottuk a lapcentrált köbös rácsal rendelkező kristály dinamikai és termodinamikai tulajdonságait jellemző mennyiségeket a kristály létezésének teljes hőmérsékleti tartományában. Megmutattuk, hogy az instabilitási hőmérsékletnél magasabb hőmérsékleten egy második stabil állapot létezik. A kristály tulajdonságait jellemző fizikai mennyiségek van der Waals-jellegű viselkedést mutatnak, mint azt a 4.3—4.7. és a 4.12—4.16. ábrákon láthattuk. Ez arra utal, hogy a $T_s(P)$ instabilitási görbe mentén elsőrendű fázisátalakulás megy végbe. Itt jegyezzük meg, hogy a lineáris hőtágulási együttható α_T és az állandó nyomáson mért fajhő c_p az instabilitási hőmérséklet környezetében $\sim(1-T/T_s)^{-1/2}$-vel arányosak, és a végtelenhez tartanak, ha $T \to T_s$.

Mondhatjuk tehát, hogy a kristályok általunk kidolgozott self-consistens elmélete a kristály elsőrendű fázisátalakulásának a felléptére vezet. A fázisátalakulás folyamatának reálisabb képét akkor kaphatjuk meg, ha következetesen figyelembe vesszük a más állapotba, például a folyadék-halmazállapotba való átmenet lehetőségét.

7. Megmutattuk továbbá, hogy az instabilitási hőmérsékletnél lényegesen alacsonyabb hőmérsékletek esetében a kristály fizikai tulajdonságait jellemző mennyi-

ségek vonatkozásában az általunk kidolgozott self-consistens elméletnek, illetve a perturbációszámítás szokásos módszereinek az alkalmazása azonos eredményekre vezet.

Hivatkozni szeretnénk itt [105] és [107] alapján arra, hogy a self-consistens elmélet alapján, amely a fononok csillapodására vezető rugalmatlan szórási folyamatokat a legalcsonyabb rendben veszi figyelembe, a nemesgáz kristályok tulajdonságait jellemző dinamikai, termodinamikai és rugalmas mennyiségeket kiszámítva a kapott eredmények jó egyezést mutatnak a kísérleti adatokkal, illetve a Monte Carlo kísérlet eredményeivel a kristályok létezésének teljes hőmérsékleti tartományában.

Végezetül megemlítjük, hogy az anharmonikus kristályoknak a termodinamikai Green-függvények felhasználásán alapuló self-consistens elméletét eredményesen használták fel a ferromágneses kristályok [119]—[124], a fémek [125], a folyadékok [126]—[129] elméletében, valamint a könnyű szennyező atomoknak a kristály tulajdonságaira gyakorolt hatása elméleti vizsgálatában [74], [130] is.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Először *S. V. Tyablikov* professzorról emlékezem meg. Ő kezdeményezte az anharmonikus kristályok tulajdonságainak az elméleti vizsgálatát Dubnában, és ezeket a kutatásokat élete utolsó percéig figyelemmel kísérte, tanácsaival, megjegyzéseivel támogatta.

Köszönettel tartozom kollégámnak és barátomnak *N. M. Plakidának*, akivel e vizsgálatokat együtt kezdtük el. Együttműködésünk és alkotó vitáink nagymértékben elősegítették munkánk eredményességét.

Köszönetemet fejezem ki *V. L. Aksienovnak*, *Eszenszki Józsefnek* és *V. B. Priezzhevnek* a gépi számítások elvégzésében nyújtott segítségükért.

Köszönettel tartozom a MTA Központi Fizikai Kutató Intézet igazgatóságának és a dubnai Egyesített Atomkutató Intézet Elméleti Fizikai Laboratóriuma igazgatóságának, hogy lehetővé tették e téma kidolgozását az EAI Elméleti Fizikai Laboratóriumában.

Végül, de nem utolsósorban, hálámat és köszönetemet fejezem ki *Feleségemnek* azért a türelméért és áldozatvállalásáért, amivel e dolgozat elkészülését elősegítette.

FÜGGELÉK

Magasabb rendű járulékok az anharmonikus kristály self-consistens elméletében

Plakida [90] a kauzális Green-függvények Dyson-egyenletének diagram-analízise alapján megvizsgálta az anharmonikus kristályok self-consistens elméletében alkalmazott szétkapcsolási eljárás pontosságát. Eredményei jól megvilágítják az alkalmazott közelítések lényegét, fizikai jelentését, ezért célszerűnek tartjuk azokat itt röviden összefoglalni. A továbbiakban *Plakida* [90] dolgozatát követjük.

Írjuk fel még egyszer a (2.5.1) Green-függvényeknek a 2. fejezetben már felírt (2.5.4) mozgásegyenletét

$$i^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} G_{kk'}(t-t') = 2\omega_k \delta_{kk'} \delta(t-t') +$$

$$+ 2\omega_k \sum_{n=1}^{\infty}{}' \frac{1}{n!} \sum_{1\ldots n} \mathrm{V}_n(-k, 1, \ldots, n) \langle\langle A_1(t) \ldots A_n(t); A_k^+(t') \rangle\rangle \qquad \text{(F. 1)}$$

Az (F.1) mozgásegyenlet felírásakor bevezettük az $1 \equiv \{\vec{k}_1, j_1\}$, $2 \equiv \{\vec{k}_2, j_2\}$, s így tovább, jelölést.

A diagramtechnika segítségével elvégzett számításokban gyakran alkalmazzák az irreducibilis Green-függvényeket. Mint látni fogjuk, e Green-függvényeket az (F.1) egyenlet megoldásának előállítására felhasználva lehetőség nyílik arra, hogy a self-consistens fonon térdiagramjainak végtelen sorozatát felösszegezzük, és a $\mathbf{V}_n$ vertex-függvények renormálását a self-consistens fonontérben pontosan meghatározzuk.

Irreducibilis Green-függvényeknek azokat a Green-függvényeket nevezzük, amelyeket szétkapcsolással alacsonyabb rendű Green-függvényekre visszavezetni már nem lehet. A diagramtechnika nyelvén ezt az állítást úgy fogalmazhatjuk meg, hogy az irreducibilis Green-függvények már nem tartalmaznak sajátenergia-járulékot a self-consistens tér közelítésben. A fenti definíció alapján, figyelembe véve a Green-függvények szimmetria-tulajdonságait az egymással kommutáló $A_1 \ldots A_n$ operátorok felcserélésével kapcsolatban, az irreducibilis Green-függvényeket

$$\langle\langle A_1(t) \ldots A_n(t); A_k^+(t')\rangle\rangle^{irr} \equiv \langle\langle A_1 \ldots A_n|\rangle\rangle^{irr} =$$

$$= \langle\langle A_1 \ldots A_n|\rangle\rangle - \sum_{m=1}^{n-2} \mathbf{C}_n^{n-m} \langle A_{m+1} \ldots A_n\rangle \langle\langle A_1 \ldots A_m|\rangle\rangle^{irr} \qquad \text{(F. 2)}$$

alakban írhatjuk fel, ahol $\mathbf{C}_n^{n-m} = \mathbf{C}_n^m = n!/m!\,(n-m)!$. Az (F. 2) definiáló egyenlet alapján felírhatjuk az

$$\langle\langle A_1 \ldots A_n|\rangle\rangle = \sum_{m=1}^{n} C_n^m \langle A_{m+1} \ldots A_n\rangle \langle\langle A_1 \ldots A_m|\rangle\rangle^{irr} =$$

$$= \mathbf{C}_n^1 \langle A_2 \ldots A_n\rangle \langle\langle A_1|\rangle\rangle + \mathbf{C}_n^2 \langle A_3 \ldots A_n\rangle \langle\langle A_1 A_2|\rangle\rangle +$$

$$+ \mathbf{C}_n^3 \langle A_4 \ldots A_n\rangle \{\langle\langle A_1 A_2 A_3|\rangle\rangle - \mathbf{C}_3^1 \langle A_2 A_3\rangle \langle\langle A_1|\rangle\rangle\} + \cdots$$

$$\cdots + \left\{\langle\langle A_1 \ldots A_n|\rangle\rangle - \sum_{m=1}^{n-2} C_n^m \langle A_{m+1} \ldots A_n\rangle \langle\langle A_1 \ldots A_m|\rangle\rangle^{irr}\right\} \qquad \text{(F. 3)}$$

azonosságot. Az (F. 3) azonosság a $\langle\langle A_1 \ldots A_2|\rangle\rangle$ Green-függvény formálisan pontos előállítása az irreducibilis Green-függvények összegének alakjában. Megjegyezzük, hogy az (F. 3) egyenlőség felírásakor figyelembe vettük, hogy az atomok egyensúlyi helyzetének definíciójából következően $\langle A_i\rangle = 0$. Az (F. 3) előállítást nem tekinthetjük zártnak, szétkapcsolást kell alkalmazni az (F. 3) azonosságban felírt korrelációs függvények vonatkozásában is, hogy az (F. 3) előállítás valóban zárttá váljon. Kiindulva a korrelációs függvények spektrálelőállításából, az (F. 3) azonosság felhasználásával a korrelációs függvények formálisan pontos előállítását

$$\langle A_1 \ldots A_n\rangle = \sum_{m=1}^{n-1} \mathbf{C}_{n-1}^m \langle A_{m+2} \ldots A_n\rangle \{\langle A_1 \ldots A_{m+1}\rangle^{irr}\} =$$

$$= \mathbf{C}_{n-1}^1 \langle A_3 \ldots A_n\rangle \langle A_1 A_2\rangle + \mathbf{C}_{n-1}^2 \langle A_4 \ldots A_n\rangle \langle A_1 A_2 A_3\rangle +$$

$$+ \mathbf{C}_{n-1}^3 \langle A_5 \ldots A_n\rangle \{\langle A_1 A_2 A_3 A_4\rangle - \mathbf{C}_3^1 \langle A_3 A_4\rangle \langle A_1 A_2\rangle\} + \cdots$$

$$\cdots + \left\{\langle A_1 \ldots A_n\rangle - \sum_{m=1}^{n-3} \mathbf{C}_{n-1}^m \langle A_{m+2} \ldots A_n\rangle [\langle A_1 \ldots A_{m+1}\rangle^{irr}]\right\} \qquad \text{(F. 4)}$$

alakban írhatjuk fel, ahol bevezettük a $A_k^+ = A_{n+1}$ jelölést és ezután ennek megfelelően átszámoztuk az indexeket az (F. 3) kifejezéshez viszonyítva.

Az (F. 3) előállítás felhasználása lehetővé teszi, hogy az (F. 1) egyenletben az egyes tagok járulékát részben felösszegezzük. Tekintsük ugyanis az (F. 3) előállítás tetszés szerinti m-edik tagjának a járulékát az (F. 1) egyenletben

$$\sum_{n=m}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{1,\ldots,m \\ m+1,\ldots,n}} \mathbf{V}_{n+1}(-k, 1, \ldots, n) \mathbf{C}_n^m \langle A_{m+1} \ldots A_n \rangle \langle\langle A_1 \ldots A_m | \rangle\rangle^{irr} =$$

$$= \frac{1}{m!} \sum_{1,\ldots,m} \langle\langle A_1 \ldots A_m | \rangle\rangle^{irr} \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{1}{n'!} \sum_{1',\ldots,n'} \mathbf{V}_{m+1+n'}(-k, 1, \ldots, m; 1', \ldots, n') \times$$

$$\times \langle A_{1'} \ldots A_{n'} \rangle =$$

$$= \frac{1}{m!} \sum_{1,\ldots,m} \tilde{\mathbf{V}}_{m+1}(-k, 1, \ldots, m) \langle\langle A_1 \ldots A_m | \rangle\rangle^{irr}, \tag{F. 5}$$

ahol bevezettük a $\tilde{V}_n(1, \ldots, n)$ renormált vertex-függvényt, amelyet (2.1.14) figyelembevételével

$$\tilde{\mathbf{V}}_n(1, \ldots, n) = \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{1}{n'!} \sum_{1',\ldots,n'} \mathbf{V}_{n+n'}(1, \ldots, n; 1', \ldots, n') \langle A_{1'} \ldots A_{n'} \rangle =$$

$$= \sum_{l_1,\ldots,l_n} e^{ik_1 l_1 + \ldots + ik_n l_n} \frac{(\vec{e}_{k_1} \vec{\nabla}_{l_1})}{(2MN\omega_{k_1})^{1/2}} \ldots \frac{(\vec{e}_{k_n} \vec{\nabla}_{l_n})}{(2MN\omega_{k_n})^{1/2}} \langle U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N) \rangle \tag{F. 6}$$

alakban írhatunk fel. Az n szerinti összegezést minden tagban elvégezve, figyelembe véve, hogy $m \leqq n < \infty$ az (F. 1) egyenletet

$$\omega^2 G_{kk'}(\omega) = 2\omega_k \delta_{kk'} + 2\omega_k \sum_{k_1} \tilde{\mathbf{V}}_2(-k, k_1) G_{k_1 k'}(\omega) +$$

$$+ 2\omega_k \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1,\ldots,n} \tilde{\mathbf{V}}_{n+1}(-k, 1, \ldots, n) G^{irr}_{1,\ldots,n,k'}(\omega) \tag{F. 7}$$

alakban írhatjuk fel, ahol külön kiemeltük a $\tilde{\mathbf{V}}_2$-t tartalmazó tagot, amelyik meghatározza a fononok energiáját a self-consistens fonon tér közelítésben, vagy más szavakkal a pszeudoharmonikus közelítésben. A fononok ω_k frekvenciáját és $\vec{e}_k$ polarizációs vektorát a (2.5.11) egyenlettel meghatározva, a $\tilde{\mathbf{V}}_2$ függvényt diagonális alakra hozhatjuk

$$2\omega_k \tilde{\mathbf{V}}_2(-k, k_1) = \omega_k^2 \delta_{kk_1}. \tag{F. 8}$$

Ekkor az (F. 7) egyenletet

$$G_{kk'}(\omega) = G_k^0(\omega) \delta_{kk'} + G_k^0(\omega) \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1,\ldots,n} \tilde{\mathbf{V}}_{n+1}(-k, 1, \ldots, n) G^{irr}_{1,\ldots,n,k'}(\omega) \tag{F. 9}$$

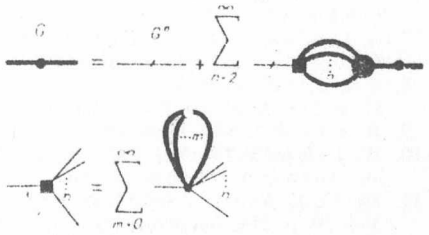
alakban írhatjuk fel, ahol a

$$G_k^0 = \frac{2\omega_k}{\omega^2 - \omega_k^2} \tag{F. 10}$$

Green-függvény leírja a self-consistens fononok csillapodás nélküli terjedését, míg a $G^{irr}_{1,\ldots,n,k'}(\omega)$ $n \geqq 2$ irreducibilis Green-függvények a különböző rugalmatlan szórási folyamatokat írják le, amelyek a self-consistens fononok csillapodására és frekvenciájuk renormálására vezetnek.

Az egy-fonon kauzális Green-függvény formálisan pontos egyenletét a diagramtechnika szabályainak felhasználásával sematikusan az F. 1. ábrán ábrázoltuk [90]. A vastag vonal a kis fekete körrel a pontos egy-fonon Green-függvényt, míg a vékony vonalak a nulladik közelítés $G_k^0(\omega)$ Green-függvényét ábrázolják. A renormált $\tilde{V}_n$ vertex-függvényt, amelyet a felső sorban egy kis fekete négyzettel szimbolizáltunk, az F. 1. ábra második sorában rajzoltuk fel az (F. 6) egyenlet alapján. A második sorban a kis fekete kör a kiindulási vertex-függvényt jelenti, míg az m-fonon korrelációs függvényt egy kis fehér körrel és a belőle kiinduló m számú vastag vonallal ábrázoltuk. Az F. 1. ábra első sorának jobb oldalán levő nagy fekete kör a $G^{irr}_{1,\ldots,n,k}(\omega)$ irreducibilis Green-függvénnyel kapcsolatos bonyolult vertexet szemlélteti.

Az ily módon előállított (F. 9) egyenlet azonban nem zárt, mivel az egy-fonon Green-függvény (F. 9) egyenletében az n-fonon ($n \geq 2$) irreducibilis Green-függvény szerepel, amely definíció szerint nem vezethető vissza alacsonyabb rendű Green-függvényekre. Feltételezhető azonban, hogy a magasabb rendű irreducibilis Green-függvények, amelyek 3, 4,..., n fonon korrelációját írják le, gyorsan csillapodnak, és ennek megfelelően az (F. 9) egyenletben a végtelen sort valamilyen n értéknél meg lehet szakítani. Ekkor az (F. 4), (F. 6) és (F. 9) egyenletekből álló egyenletrendszer zárttá válik, és az adott közelítésben megoldható. Megjegyezzük, hogy a Green-függvények (F. 3) előállítása az irreducibilis Green-függvények felhasználásával megfelel a statisztikus mechanika N test problémájában gyakran alkalmazott kumuláns előállításnak [148], amelynek alkalmazásakor általában azt tapasztalhatjuk, hogy az előállítás néhány első tagjának a számításba vétele a rendszer eléggé pontos leírását eredményezi.



F. 1. ábra. Az egy-fonon Green-függvény egyenletének sematikus ábrázolása [90] alapján

Könnyen belátható, hogy dolgozatunkban a fentieknek megfelelően jártunk el. A 2. fejezet 5. pontjában a legegyszerűbb három-fonon rugalmatlan szórási folyamatok figyelembevételével fejtettük ki az anharmonikus kristályok self-consistens elméletét. Mint láttuk, az anharmonikus kristályok self-consistens elmélete az effektív köbös közelítésben a nemesgáz kristályok tulajdonságainak jó leírását adja e kristályok létezésének teljes hőmérsékleti tartományában.

Megjegyezzük, hogy az elvégzett becslések arra mutatnak, hogy az n-fonon ($n > 3$) szórási folyamatok járuléka elég kicsi, ha az atomok viszonylagos elmozdulása nem nagy (a Green-függvény hidrodinamikai határértéke $k \to 0$ és $\omega \to 0$ külön vizsgálatot igényel). Mint azt dolgozatunk 4. fejezetében megmutattuk, az atomok viszonylagos elmozdulása még az instabilitási hőmérséklet környezetében is kis értékű: $\sqrt{\overline{u^2(l)}}/l \approx 0{,}1$, és így a fentieknek megfelelően a kristály dinamikai, termodinamikai és rugalmas tulajdonságainak elméleti vizsgálatánál elegendőnek látszik a három-fonon rugalmatlan szórási folyamatokat számításba venni, vagyis az effektív köbös közelítést alkalmazni.

A [90] dolgozat eredményeit felhasználva *Plakida* [91] kiszámította az anharmonikus kristály szabadenergiáját, másodrendben figyelembe véve az atomok

renormált anharmonikus kölcsönhatását. A szabadenergiára így nyert kifejezés analízise alapján *Plakida* [91] kimutatta, hogy a termodinamikai Green-függvények alkalmazása [72], [91], a hőmérsékleti Green-függvények alkalmazása [69] és a variációs elv alkalmazása [56], [65] a kristály szabadenergiájának vonatkozásában azonos kifejezésre vezet, és így e három módszer egymással ekvivalens.

IRODALOM

1. *P. Debye*, Ann. Phys. *39*, 789, 1912.
2. *M. Born* and *T. von Kármán*, Phys. Zs. *13*, 297, 1912.
3. *M. Born* and *R. Oppenheimer*, Ann. d. Phys. (4) *84*, 457, 1927.
4. *M. Born*, in Festschrift zur Feier des zweihundertjährigen Bestehens der Akademie der Wissenschaften in Göttingen:
   I. Matematisch-physikalische Klasse, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1951.
5. *M. Born* and *K. Huang*, „Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford Univ. Press (Clarendon), London and New York, 1954.
6. *A. A. Maradudin, E. W. Montroll* and *G. H. Weiss*, Solid State Physics Supplement 3: „Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation", Academic Press, New York and London, 1963.
7. *G. Leibfried*, in Handbuch der Physik, edited by S. Flügge, 2nd ed., Vol. 7, Part 1, p. 104, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955.
8. *G. Leibfried* and *W. Ludwig*, in Solid State Physics, edited by F. Seitz and D. Turnbull, Vol. 12, p. 275, Academic Press, New York and London, 1961.
9. *R. A. Cowley*, Adv. Phys. *12*, 421, 1963; Rep. Prog Phys. *31*, 123, 1968.
10. *W. Ludwig*, in Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 43, Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1967.
11. *Ph. C. K. Kwok*, in Solid State Physics, edited by F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, Vol. 20, p. 214, Academic Press, New York and London, 1967.
12. *N. N. Bogoljubov* and *S. V. Tyablikov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, *126*, 53, 1959.
13. *D. N. Zubarev*, Uspekhi fiz. nauk, *71*, 71, 1960.
14. *V. L. Bonch-Bruevich* and *S. V. Tyablikov*, „The Green-Function Method in Statistical Mechanics", North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1962.
15. *A. A. Abrikosov, I. P. Gorkov* and *I. E. Dzyaloshinski*, „Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.
16. *L. P. Kadanoff* and *G. Baym*: „Quantum Statistical Mechanics" W. A. Benjamin Inc. New York 1962.
17. *S. V. Tyablikov*: „Methods in the Quantum Theory of Magnetism" Plenum-Press New York, 1967.
18. *D. N. Zubarev*: „Nonequilibrium Statistical Thermodynamics" Nauka Moscow 1971.
19. *V. N.Kasheheev* and *M. A. Krivoglaz*, Fiz. tverd. tela, *3*, 1528, 1961.
20. *A. A. Maradudin* and *A. E. Fein*, Phys. Rev. *128*, 2589, 1962.
21. *A. A. Maradudin* and *P. A. Flinn*, Phys. Rev. *129*, 2529, 1963.
22. *J. J. J. Kokkedee*, Physica, *28*, 374, 1962.
23. *B. V. Thompson*, Phys. Rev. *131*, 1420, 1963.
24. *K. N. Pathak*, Phys. Rev. *139*, A1569, 1965.
25. *Yu. Kagan* and *A. P. Zhernov*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. *48*, 971, 1965.
26. *T. Högberg*, Ark. Fyz. (Sweden) *29*, 519, 1965; *34*, 121, 1967.
27. *R. K. Wehner*, phys. stat. sol. *22*, 527, 1967.
28. *P. Gluck*, Proc. Phys. Soc. London, *92*, 192, 1967.
29. *A. E. Marinchuk* and *V. A. Moskalenko*, Fiz. tverd. tela, *5*, 575, 1963.
30. *L. J. Sham*, Phys. Rev. *139*, A1189, 1965.
31. *K. N. Pathak* and *Y. P. Varshni*, Phys. Lett. *28A*, 539, 1969.
32. *R. C. Shukla* and *E. R. Muller*, phys. stat. sol. (b) *43*, 413, 1971.
33. *R. C. Shukla* and *E. R. Muller*, Am. J. Phys. *39*, 77, 1971.
34. *Ph. C. K. Kwok* and *P. C. Martin*, Phys. Rev. *142*, 495, 1966.
35. *W. Götze* and *K. H. Michel*, Phys. Rev. *157*, 738, 1967.
36. *R. A. Cowley*, Proc. Phys. Soc. London, *90*, 1127, 1967.

37. *L. J. Sham*, Phys. Rev. *156*, 494, 1967; *163*, 401, 1967.
38. *C. P. Enz*, Ann. Phys. (USA), *46*, 114, 1968.
39. *G. Niklasson* and *A. Sjölander*, Ann. Phys. (USA), *49*, 249, 1968.
40. *G. Niklasson*, Ann. Phys. (USA), *59*, 263, 1970.
41. *R. Klein* and *R. K. Wehner*, Phys. Kondens. Mat. *8*, 141, 1968; *10*, 1, 1969; *Physica*, *52*, 92, 1971.
42. *P. F. Meier*, Phys. Kondens. Mat. *8*, 241, 1969.
43. *R. A. Guyer*, in Solid State Physics, edited by F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, Vol. 23, p. 413. Academic Press New York and London 1969.
44. *F. W. de Wette* and *B. R. A. Nijboer*, Phys. Lett. *18*, 19, 1965.
45. *M. L. Klein, G. K. Horton* and *J. L. Feldman*, Bull. Am. Phys. Soc. *13*, 689, 1968; Phys. Rev. *184*, 968, 1969.
46. *J. L. Feldman, M. L. Klein* and *G. K. Horton*, Phys. Rev. *184*, 910, 1969.
47. *D. J. Hooton*, Phil. Mag. (7) *46*, 422, 433, 1955; (8) *3*, 49, 1958.
48. *S. V. Tyablikov*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. *18*, 368, 1948.
49. *W. Brenig*, Zs. Phys. *171*, 60, 1963.
50. *G. Meissner*, Zs. Phys. *205*, 249, 1967.
51. *A. A. Vlasov:* „Statistical Distribution Functions" Nauka Moscow 1966. Ch. 9; Teor. i Mat. Fiz. *5*, 388, 1970.
52. *I. P. Bazarov*, Vest. Mosc. Univ. ser. fiz.-astr. No. 2,7; No. 4, 3, 1965; No. 5, 87, 1968.
53. *D. R. Fredkin* and *N. R. Werthamer*, Phys. Rev. *138*, A1527, 1965.
54. *N. S. Gillis* and *N. R. Werthamer*, Phys. Rev. *167*, 607, 1968.
55. *W. C. Kerr* and *A. Sjölander*, Phys. Rev. *B1*, 2723, 1970.
56. *N. R. Werthamer*, Am. J. Phys. *37*, 763, 1969.
57. *N. Boccara* and *G. Sarma*, Physics, *1*, 219, 1965.
58. *L. H. Nosanov* and *N. R. Werthamer*, Phys. Rev. Lett. *15*, 618, 1965.
59. *F. D. de Wette, L. H. Nosanov* and *N. R. Werthamer*, Phys. Rev. *162*, 824, 1967.
60. *T. R. Koehler*, Phys. Rev. Lett. *17*, 89, 1966.
61. *T. R. Koehler*, Phys. Rev. Lett. *18*, 654, 1967.
62. *T. R. Koehler*, Phys. Rev. *165*, 942, 1968.
63. *T. R. Koehler* and *N. R. Werthamer*, Phys. Rev. *A3*, 2074, 1971.
64. *N. S. Gillis, N. R. Werthamer* and *T. R. Koehler*, Phys. Rev. *165*, 951, 1968.
65. *N. R. Werthamer*, Phys. Rev. *B1*, 572, 1970.
66. *J. Ranninger*, Phys. Rev. *140*, A2031, 1965.
67. *H. Horner*, Z. Phys. *205*, 72, 1967.
68. *W. Götze*, Phys. Rev. *156*, 951, 1967.
69. *Ph. F. Choquard:* „The Anharmonic Crystal" W. A. Benjamin Inc. New York 1967.
70. *V. V. Goldman, G. K. Horton* and *M. L. Klein*, J. Low Temp. Phys. *1*, 391, 1969.
71. *N. M. Plakida* and *T. Siklós*, Report JINR P4-3449, Dubna, 1967; Acta Phys. Hung. *25*, 17, 1968.
72. *N. M. Plakida* and *T. Siklós*, Report, JINR P4-4032, Dubna, 1968; phys. stat. sol. *33*, 103, 1969.
73. *N. M. Plakida* and *T. Siklós*, in VI-th Annual Winter School of Theor. Physics Karpacz, February 16—March 1, 1969 Lectures, Inst. of Theor. Physics University of Wroclaw, Wroclaw, 1969.
74. *S. Takeno*, Suppl. Prog. Theor. Phys. *45*, 137, 1970.
75. *N. M. Plakida*, Fiz. tverd. tela, *11*, 700, 1969.
76. *N. M. Plakida* and *T. Siklós*, Report JINR P4-4575, Dubna, 1969.
77. *N. M. Plakida* and *T. Siklós*, phys. stat. sol. *39*, 171, 1970.
78. *T. Siklós*, Report JINR E4-5390, Dubna, 1970; Acta Phys. Hung. *30*, 193, 1971.
79. *T. Siklós*, Acta Phys. Hung. *30*, 301, 1971.
80. *T. Siklós* and *V. L. Aksienov*, Reports JINR E4-5772, E4-5773, E4-5774, Dubna, 1971; Acta Phys. Hung. *31*, 335, 345, 1972.
81. *T. Siklós* and *V. L. Aksienov*, Report JINR P4-5826, Dubna, 1971; phys. stat. sol. (b) *50*, 171, 1972.
82. *Vo Hong Anh*, Reports JINR P4-4933, E4-5508, Dubna, 1970; Acta Phys. Hung. *30*, 259, 1971.
83. *L. von Heimendahl*, Zs. f. Physik *244*, 402, 1971.
84. *N. M. Plakida*, Report JINR, P4-6066, Dubna, 1971.
85. *N. M. Plakida* and *T. Siklós*, Phys. Lett. *26A*, 342, 1968.

86. *N. M. Plakida* and *T. Siklós*, Report, JINR P4—3706, Dubna, 1968; Acta Phys. Hung. *26*, 387, 1969.
87. *N. M. Plakida* and *T. Siklós*, Report, JINR P4-4033, Dubna, 1968; phys. stat. sol. *33*, 113, 1969.
88. *T. Siklós*, Reports JINR P4-4921, E4-5389, E4-5521. Dubna, 1970; Acta Phys. Hung. *30*, 181, 1971.
89. *T. Siklós* and *V. L. Aksienov*, Report JINR P4-5831, Dubna, 1971; Acta Phys. Hung., *32*, 39, 1972.
90. *N. M. Plakida*, Teor. i Mat. Fiz. *5*, 147, 1970.
91. *N. M. Plakida*, Teor. i. Mat. Fiz. *12*, 135, 1972.
92. *G. Meissner*, Phys. Lett. *27A*, 261, 1968; Phys. Rev. Lett. *21*, 435, 1968.
93. *R. A. Guyer*, Solid St. Comm. *7*, 315, 1969.
94. *H. Horner*, Phys. Rev. *A1*, 1712, 1722, 1970.
95. *T. R. Koehler* and *N. R. Werthamer*, Phys. Rev. *A3*, 2039, 1791.
96. *W. Götze* and *K. H. Michel*, Zs. Phys. *217*, 170, 1968.
97. *W. Götze* and *K. H. Michel*, Zs. Phys. *223*, 199, 1969.
98. *H. Beck* and *P. F. Meier*, Phys. Kondens. Mat. *12*, 16, 1970.
99. *V. V. Goldman, G. K. Horton* and *M. L. Klein*, Phys. Rev. Lett. *21*, 1527, 1968; Phys. Lett. *28A*, 341, 1968.
100. *T. R. Koehler*, Phys. Rev. Lett. *22*, 777, 1969.
101. *V. V. Goldman, G. K. Horton, T. H. Keil and M. L. Klein*, J. Phys. C. Solid St. Phys. *3*, L 33, 1970.
102. *V. V. Goldman, G. K. Horton* and *M. L. Klein*, Phys. Rev. Lett. *24*, 1424, 1970.
103. *M. L. Klein, G. G. Chell, V. V. Goldman* and *G. K. Horton*, J. Phys. C. Solid St. Phys. *3*, 806, 1970.
104. *G. K. Horton, V. V. Goldman* and *M. L. Klein*, J. Appl. Phys. *41*, 5138, 1970.
105. *M. L. Klein, V. V. Goldman* and *G. K. Horton*, J. Phys. Chem. Solids *31*, 2441, 197[illegible]
106. *G. K. Horton, V. V. Goldman* and *M. L. Klein*, Phys. Rev. *B2*, 4995, 1970.
107. *M. L. Klein* and *W. G. Hoover*, Phys. Rev. *B4*, 537, 539, 1971.
108. *H. R. Glyde*, J. Phys. C. Solid St. Phys. *3*, 810, 1970.
109. *N. S. Gillis, T. R. Koehler* and *N. R. Werthamer*, Phys. Rev. *175*, 1110, 1968.
110. *H. R. Glyde* and *R. A. Cowley*, Solid St. Com. *8*, 923, 1970.
111. *H. R. Glyde*, Canad. J. Phys. *49*, 761, 1971.
112. *H. Horner*, Phys. Rev. Lett. *25*, 147, 1970.
113. *L. H. Nosanow* and *C. M. Varma*, Phys. Rev. *187*, 660, 1969.
114. *H. R. Glyde* and *F. C. Khanna*, Canad. J. Phys. *49*, 3997, 1971.
115. *H. R. Glyde*, J. Low. Temp. Phys. *3*, 559, 1970.
116. *R. A. Guyer* and *L. I. Zane*, Phys. Rev. *188*, 445, 1969.
117. *N. R. Werthamer*, Phys. Rev. *A2*, 2050, 1970.
118. *G. G. Chell, V. V. Goldman, M. L. Klein* and *G. K. Horton*, Phys Rev. *B2*, 560, 1970.
119. *S. V. Tyablikov* and *H. Konwent*, Phys. Lett. *27A*, 130, 1968; Report, JINR P4-3794, Dubna, 1968.
120. *H. Konwent*, Phys. Lett. *28A*, 237, 1968, Report JINR P4-4028, Dubna, 1968.
121. *H. Konwent* and *N. M. Plakida*, Teor. i Mat. Fiz. *3*, 135, 1970.
122. *N. M. Plakida*, Phys. Lett. *32A*, 134, 1970.
123. *H. Konwent* and *N. M. Plakida*, Teor. i Mat. Fiz. *8*, 119, 1971.
124. *H. Konwent* and *N. M. Plakida*, Phys. Lett. *37A* 173, 1971.
125. *N. M. Plakida*, J. Phys. C. Solid St. Phys. *4*, 1680, 1971.
126. *V. B. Priezzhev*, Report, JINR P4-4502, Dubna, 1969.
127. *V. B. Priezzhev*, Acta Phys. Polonica *A39*, 401, 1971.
128. *S. Takeno* and *M. Goda*, Prog. Theor. Phys. *45*, 331, 1971.
129. *V. M. Sysoev*, Pismo v Zh. Eksp. Teor. Fiz. *14*, 289, 1971.
130. *K. Parlinski*, Acta Phys. Polonica *A37*, 19, 1970.
131. *M. Born*, J. Chem. Phys. *7*, 591, 1939.
132. *I. P. Bazarov*, Fiz. tverd. tela, *11*, 840, 1969.
133. *D. J. Homski*, Fiz. tverd, tela, *11*, 209, 1969.
134. *Y. Ida*, Phys. Rev. *187*, 951, 1969; Phys. Rev. *B1*, 2488, 1970.
135. *N. N. Bogoliubov*, Phys. Abh. Su. *6*, 1, 113, 229, 1962; Report JINR, R-1451, Dubna, 1963; *N. N. Bogoliubov:* Izbrannüe trudü v trech tomach, Vol. III. p. 174 Naukova Dumka, Kiev, 1971.

136. *G. Meissner*, Phys. Rev. *B1*, 1822, 1970.
137. *D. M. Mermin*, Phys. Rev. *176*, 250, 1968.
138. *A. A. Maradudin*, in Solid State Physics, edited by F. Seitz and D. Turnbull, vol. 18, p. 273, vol. 19, p. 1, Academic Press, New York and London, 1966.
139. *D. Pines:* „Elementary Excitations in Solids" Benjamin Inc., New York 1963.
140. *A. A. Maradudin, P. A. Flinn* and *R. A. Coldwell-Horsfall*, Ann. Phys. (USA), *15*, 337, 1961.
141. *A. A. Maradudin, P. A. Flinn* and *R. A. Coldwell-Horsfall*, Ann. Phys. (USA) *15*, 360, 1961.
142. *P. A. Flinn* and *A. A. Maradudin*, Ann. Phys. (USA), *22*, 223, 1963.
143. *J. S. Dugdale* and *D. K. MacDonald*, Phys. Rev. *96*, 57, 1954.
144. *A. A. Maradudin, A. E. Fein* and *G. H. Vineyard*, phys. stat. sol. *2*, 1479, 1962.
145. *A. A. Maradudin*, phys. stat. sol. *2*, 1493, 1962.
146. *R. B. Leighton*, Rev. Mod. Phys. *20*, 165, 1948. *J. S. Brown* and *G. K. Horton*, Phys. Rev. Lett. *18*, 647, 1967.
147. *A. Michels* and *C. Prins*, Physica (Utrecht) *28*, 101, 1962.
148. *N. N. Bogoliubov:* Problemü dinamicheskoj teorii v statisticheskoj fiziki: Gostechizd. Moszkva, 1946.
149. *A. Zawadowski* and *J. Ruvalds*, Phys. Rev. Lett. *24*, 1111, 1970.
150. *J. Ruvalds* and *A. Zawadowski* in Proceedings of the Second International Conference on Light Scattering in Solids (Paris, July 19—23, 1971) edited by M. Balkanski, p. 29. Flammarion Sciences, Paris, 1971.
151. *J. F. Scott*, in Proceedings of the Second International Conference on Light Scattering in Solids (Paris, July 19—23, 1971) edited by M. Balkanski, p. 387 Flammarion Sciences Paris 1971.

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés 485
2. A termodinamikai Green-függvények alkalmazása az anharmonikus kristályok self-consistens elméletében 496
2.1. A kristály Hamilton-operátora 497
2.2. A kristály dinamikai jellemzői és a termodinamikai Green-függvények 499
2.3. A kristály szabadenergiája, belső energiája és állapotegyenlete 505
2.4. A pszeudoharmonikus közelítés 511
2.5. Az anharmonikus kristály self-consistens elmélete 518
3. Az anharmonikus lineáris lánc 527
A) Az anharmonikus lineáris lánc elmélete a pszeudoharmonikus közelítésben 528
3.1. A self-consistens egyenletrendszer 528
3.2. A rögzített hosszúságú lineáris lánc 533
3.3. Az anharmonikus lineáris lánc állandó nyomás esetében 536
B) Az anharmonikus lineáris lánc elmélete az effektív köbös anharmonikus közelítésben .. 549
3.4. A self-consistens egyenletrendszer 549
3.5. A rögzített hosszúságú lineáris lánc 551
3.6. Az anharmonikus lineáris lánc állandó nyomás esetében 553
4. A háromdimenziós anharmonikus kristály 558
4.1. A self-consistens egyenletrendszer 559
4.2. Az anharmonikus kristály állandó térfogaton 566
4.3. Az anharmonikus kristály állandó nyomáson 568
4.4. Az instabilitási hőmérséklet és a kritikus hőmérséklet a pszeudoharmonikus közelítésben 581
4.5. Összefoglalás 583
5. Összefoglalás 585
6. Függelék. Magasabb rendű járulékok az anharmonikus kristály self-consistens elméletében 588
7. Irodalom 592

SZENNYEZÉS KÖRÜLI TÖLTÉSSŰRŰSÉG OSZCILLÁCIÓ ASZIMPTOTIKUS VISELKEDÉSE RÉZ ALAPÚ HÍG ÖTVÖZETEKBEN*

TOMPA KÁLMÁN
MTA, Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest

TARTALOM

Oldal

I. Bevezetés ... 2

II. Az MMR módszer elvi alapjai ... 3

A) A mag elektrosztatikus kölcsönhatása környezetével ... 3
b) Kvadrupól kölcsönhatás ... 4
b) Kvadrupól perturbált MMR spektrum nagy mágneses térben ... 4
B) Mágneses kölcsönhatás ... 7

III. Szennyezés okozta perturbációk ... 9

A) Töltéssűrűség-oszcilláció nem-átmeneti fém szennyezések esetén ... 9
a) Izotróp modell. Friedel-féle összegszabály ... 9
b) A modell további kiterjesztése ... 10
B) Átmeneti fém szennyezés nem-átmeneti fém mátrixban ... 12
a) Töltéssűrűség-oszcilláció nem-mágneses virtuálisan kötött állapotban ... 14
b) Töltéssűrűség-oszcilláció lokalizált mágneses momentum esetén ... 15
C) Mérhető mennyiségek ... 15
a) A MMR spektrumból meghatározható mennyiségek ... 16
b) Szennyezési ellenállás ... 18
c) Szennyezések kölcsönhatása ... 19
D) Fáziseltolódások meghatározási módszerei ... 19
a) Elméleti módszerek ... 19
b) Félempirikus módszerek ... 20

IV. Irodalmi eredmények és következmények ... 24

A) Irodalmi eredmények ... 24
a) Egyéb mérések ... 24
b) Kvadrupóleffektus-mérések ... 26
B Irodalmi eredmények összefoglalása, következmények ... 28
a) Összefoglalás ... 28
b) Következtetések ... 28
c) A disszertáció konkrét célkitűzése ... 28

V. Mérés rugalmasan deformált kockatextúrás réz fólián ... 29

A) Irodalmi eredmények ... 29
B) Saját eredmények ... 30
a) A kísérlet és eredménye ... 30
b) Térgradiens a rugalmasan deformált köbös fémrácsban ... 30
c) A mérések kiértékelése ... 32

* Doktori értekezés. Megvédve 1971. november

VI. Mérési eredmények híg ötvözetekben 33

A) Modellanyagok 34
a) A modellanyagok kiválasztása 34
b) Anyagminták készítése és jellemzőik 34
B) Mérési eredmények 35
a) Három tipikus mérési eredmény 37
b) Nem-átmeneti fém szennyezést tartalmazó híg ötvözetek 37
c) Átmeneti fém szennyezést tartalmazó híg ötvözetek 42

VII. Értékelés, következtetések 46

A) Értékelési módszerek 47
a) All-or-nothing modell 48
b) Sagalyn és mtsai módszere 48
B) Mérési eredmények kiértékelése 50
a) Nem átmeneti fém szennyezést tartalmazó híg ötvözetek 51
b) Átmeneti fém szennyezést tartalmazó híg ötvözetek 51
c) Egy metallográfiai következmény 56
C) Összefoglalás, következtetések 56

VIII. Hogyan tovább? Új kísérletek 57

Függelék 59
Köszönetnyilvánítás 60

IRODALOM 60

Bevezetés

Vizsgálataink célja: rendezetlen réz alapú híg ötvözetek elektronszerkezetének a jobb megértése.

A vizsgálati módszer: a mátrixmagok mag mágneses rezonancia (MMR) spektroszkópiája (pontosabban a ^{63}Cu magok és a szennyezés hatására létrejövő nem köbös szimmetriájú környezet közti elsőrendű kvadrupól kölcsönhatás vizsgálata MMR módszerrel).

A mért fizikai mennyiség: az elektromos tér gradiense, illetve a térgradienssel arányos vezetési elektronsűrűség-oszcilláció a szennyezés körül.

A vizsgálatok célkitűzésével kapcsolatban a bevezetésben egyetlen kérdést vetünk fel:

A kapott információ a konkrét híg ötvözetekre vonatkozó adatokon túlmenően jelent-e valami mélyebb, általánosabb megismerést?

Igen, mert,

a) a tiszta fémben (mátrix: M) a bevitt szennyezés (szennyezés X) hatására létrejövő perturbáció megismerése a perturbálatlan rendszer, tehát a fém elektronszerkezetének a jobb megértését is elősegíti;

b) triviális módon a híg ötvözetek elektronszerkezetének a felderítésére az első lépcsőt jelenti a megismerésnek a fémből az ötvözet felé vezető útján;

c) átmeneti fém szennyezést tartalmazó, nem mágneses mátrixú híg ötvözetek a mágneses fémek olyan megvalósítható modelljei, melyekben a „lokalizált momentum" születése, viselkedése és azok kölcsönhatása külön-külön tanulmányozható.

A rendezetlen híg ötvözetek fizikai tulajdonságainak a vizsgálata és így azok a felismerések is, amelyek alapján a felvetett kérdéseket megfogalmaztuk, a legutóbbi évek szilárdtestfizikai kutatásainak a legjobb eredményei közül valók. Annak ellenére, hogy egyre nő az idevágó publikációk száma, a szerteágazó kutatási területet a megoldatlan kérdések számának a növekedése jellemzi.

Figyelembe véve a korábbi években a tiszta rézen szerzett metallográfiai tapasztalatokat és a saját MMR spektroszkópiai gyakorlatunkat, a disszertáció modellanyagok és kísérleti módszer által szükségszerűen leszűkített célkitűzését

az anomáliák teljes skáláját elérhető távolságban mutató (ugyanakkor iparilag is fontos) réz alapú híg ötvözetek kiválasztása alapján,

és ezekben az ötvözetekben korábban mások által nem vizsgált effektusnak, az MMR spektrum elsőrendű kvadrupól effektusának az adott területen való nagyszerű használhatóságát felismerve fogalmaztuk meg.

Az eddigi mérések modellanyagait úgy választottuk ki, hogy egy-egy anyag vizsgálata alapján az összefüggő kérdések egy-egy pontosabban megfogalmazható részletére lehetőség szerint egyértelmű választ kapjunk, különös figyelmet szentelve az átmeneti fém szennyezéseknek.

A disszertáció felépítését a tartalomjegyzék alapján nyomon követheti az olvasó, újrafelsorolásnak semmi értelme. Szükségesnek tartjuk azonban megemlíteni, hogy az első három fejezet, I...III. irodalmi eredményeket tartalmaz, tehát itt csak a célszerű csoportosítás a szerző munkája. A IV. fejezet a meglevő mérési eredmények kritikai összefoglalása és a célkitűzés konkrét megfogalmazása. Az V., VI. és VII. fejezetekben ismertetjük tulajdonképpeni új eredményeinket. Szokatlan a disszertáció VIII. fejezete, amely részben — s ez az elvégzett mérések természetéből következik — irodalmi és részben saját mérési eredményeinken alapuló, konkrétan körvonalazható kutatási programot tartalmaz.

A bevezetésben a disszertáció célkitűzésének általános megfogalmazását adtuk meg. A kérdés matematikai formába öntése előtt a vizsgálati módszer elvi alapjait össze kell foglalni. Ezt tartalmazza a II. fejezet.

II. Az MMR módszer elvi alapjai

A fejezetben a mag és környezete közti elektromos kvadrupól kölcsönhatással, a kölcsönhatás egykristály és polikristályos minták MMR spektrumára gyakorolt hatásával foglalkozunk, és megemlítjük a köbös szerkezetű kristályban a rácshiba körüli helyfüggő (inhomogén) elektromos térgradiens MMR spektrum-módosító hatását.

A. *A mag elektrosztatikus kölcsönhatása környezetével*

Az elektrosztatikus kölcsönhatásból csak a magspin-orientációtól függő rész érdekes számunkra, pontosabban a mag nem gömbszimmetrikus elektromos töltéseloszlásából származó elektromos kvadrupól momentum (Q) és a magon kívüli töltésekből származó elektromos tér gradiense (q) közti kölcsönhatás [A, 1] [C, 3].

Az elmélet lényeges momentumai:

a mag alapállapotáról van szó, a pontszerű mag elektrosztatikus kölcsönhatása környezetével érdektelen számunkra;

1*

a mag legalacsonyabb el nem tűnő elektromos multipólusa a kvadrupól momentum;
magasabb multipólusok hatását nem vesszük figyelembe; elektromos kvadrupól momentummal csak $I \geqq 1$ spinű magok rendelkeznek.

a) *A kvadrupól kölcsönhatás*

A kvadrupól kölcsönhatás Hamilton-operátora (lásd pl.: [A, 1])

$$H_Q = \frac{1}{2} \sum_{j,k}' \tilde{Q}_{jk} \cdot \tilde{V}_{jk}$$

$\tilde{Q}_{jk}$ az elektromos kvadrupól momentum tenzor, $\tilde{V}_{jk}$ a mag helyén vett elektromos térgradiens tenzor, definíció szerint annak -1-szerese; mindkettő másodrendű szimmetrikus tenzor.

A Q_{jk} tenzorkomponensek a mag Q kvadrupól momentumával az I magspinnel és az I_j, I_k magspin komponens operátorokkal kifejezhetők; (Q definíciója pl.: [A, 1]-ban adott), azaz

$$Q_{jk} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left\{ \frac{3}{2}(I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} I(I+1) I \right\}.$$

A térgradiens komponensek száma is redukálható, a tenzor eredetileg öt független komponenssel rendelkezik, (mert másodrendű, szimmetrikus és $\Delta V = 0$). $\Sigma^p(x', y', z')$ főtengelyrendszerben a független komponensek száma kettő:

$$eq \equiv V_{z'z'} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z' \partial z'} \right)_0 : \text{térgradiens},$$

$$\eta \equiv \frac{V_{x'x'} - V_{y'y'}}{V_{z'z'}} : \text{„aszimmetria paraméter"},$$

feltéve, hogy $|V_{z'z'}| \geqq |V_{y'y'}| \geqq |V_{x'x'}|$ az aszimmetria paraméter értéke zéró és egy közé esik, hengerszimmetria ($V_{y'y'} = V_{x'x'}$) esetén $\eta = 0$; gömb- vagy köbös szimmetria esetén $q = 0$. Természetesen a térgradiens jellemzéséhez q, η megadásán túlmenően a Σ^p rendszer kristályhoz viszonyított helyzetét is meg kell adni.

b) *Kvadrupól perturbált MMR spektrum nagy mágneses térben*

Nagy H_0 külső mágneses térben a $\gamma_m I\hbar$ mágneses momentumú mag Zeeman-energiája $H_M = -\gamma_m \hbar H_0 I_{z'}$ (*...). A $H_0 \| z$-hez rögzített Σ^{H_0} (x, y tetszőleges, $z \| H_0$) laboratóriumi koordináta rendszerben H_M diagonális és $E_m^{(0)}$ sajátértékei:

$$E_m^{(0)} = -\gamma_m \hbar H_0 m, \quad m = -I, \ldots, I$$

alakúak, tehát az energianívók ekvidisztánsak és az $m \to m-1$ átmenethez tartozó

* γ_m: a mag giromágneses faktora,
$\hbar$: a 2π-vel osztott Planck-állandó.

relatív intenzitás $I(I+1)-m(m-1)$. Részletesen foglalkozunk azzal az esettel, amikor H_Q a H_M perturbációjaként kezelhető. A perturbált energianívók:

$$E_m = \sum_{k \geq 0} E_m^{(k)}$$

$E_m^{(k)}$ $(k \neq 0)$ az $E_m^{(0)}$ mágneses nívó k-ad rendű perturbációja. A perturbációszámítással kapott eredmények:

$$E_m^{(1)} = \frac{1}{2} h\nu_Q f_0^H \left(m^2 - \frac{a}{3}\right),$$

$$E_m^{(2)} = -h\nu_Q^2 \frac{m}{12\nu_0} \{|f_1^H|^2(8m^2 - 4a + 1) + |f_2^H|^2(-2m^2 + 2a + 1)\}$$

a bevezetett rövidítések; $a = I \cdot (I+1)$, ν_0 a mag Larmor frekvenciája, $\nu_Q \equiv$ $\equiv 3e^2qQ/2I(2I-1)h$, továbbá a Σ^{H_0} és a térgradiens tenzor főtengelyrendszerét jelentő Σ^p rendszerek relatív helyzetét leíró f_i^H mennyiségek, melyek értékét $\eta = 0$ tengelyszimmetrikus esetre adjuk meg

$$f_0^H = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1),$$

$$f_{\pm 1}^H = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi},$$

$$f_{\pm 2}^H = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2\theta e^{\pm i2\varphi},$$

(e mennyiségek tulajdonképpen a térgradiens Σ^{H_0}-ban való megadásához szükségesek), θ és φ z' polárkoordinátái Σ^{H_0}-ban.

Az eredményekből az elsőrendű vonaleltolódás:

$$\nu_m^{(1)} = \frac{1}{2}\left(m - \frac{1}{2}\right)\nu_Q \cdot (3\cos^2\theta - 1), \qquad \text{(II. 1)}$$

és a centrális komponens másodrendű eltolódása:

$$\nu_{1/2}^{(2)} = -\frac{\nu_Q^2}{16\nu_0} \cdot \left(a - \frac{3}{4}\right)(1 - \cos^2\theta)(9\cos^2\theta - 1). \qquad \text{(II. 2)}$$

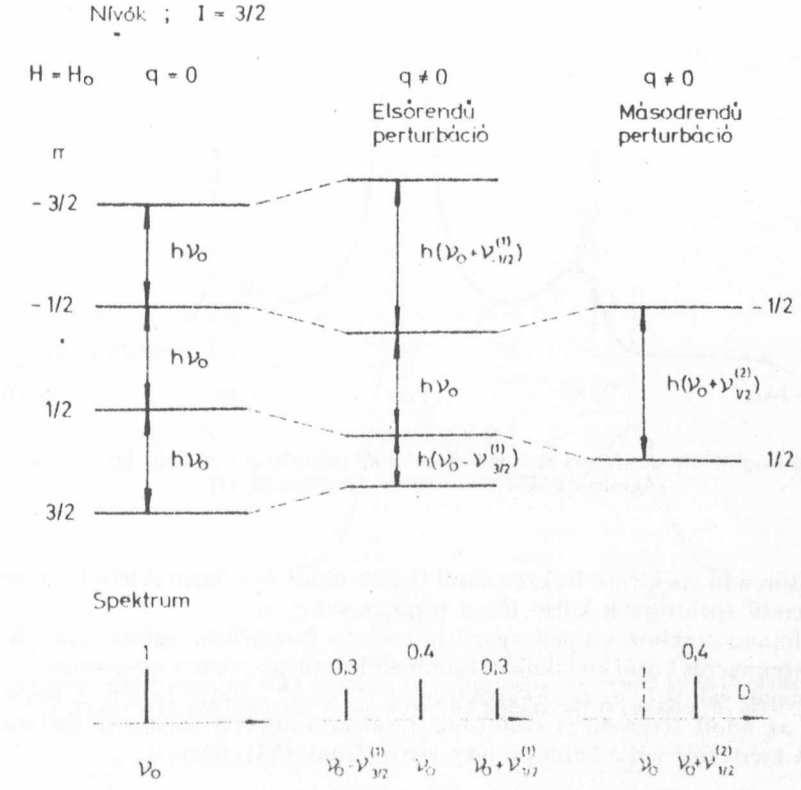
Talán nem érdektelen megemlíteni, hogy az $1/2 \rightarrow -1/2$ átmenet, a centrális komponens elsőrendben nem tolódik el, ezért szükséges ennél a másodrendig elmenni.

Az energianívókat és fiktív spektrumokat a II.A.b-1. ábrán tüntettük fel. $I = 3/2$ spinű atommagra H_0 külső mágneses térben, elsőrendű kvadrupól perturbációval és a centrális komponens másodrendű perturbációjával.

Megemlítjük, mert az egyik kísérleti összehasonlításnál szükségünk lesz rá, hogy „tiszta" kvadrupól rezonancia esetén ($H_0=0$) az $I = 3/2$ spinű mag egyetlen rezonancia-vonalának frekvenciája (szintén az idézett irodalomból)

$$\nu_{3/2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2qQ}{h} \equiv \nu_Q. \qquad \text{(II. 3)}$$

az eredmény szögfüggő tatot nem tartalmaz, hiszen z' a kvantálási tengely.

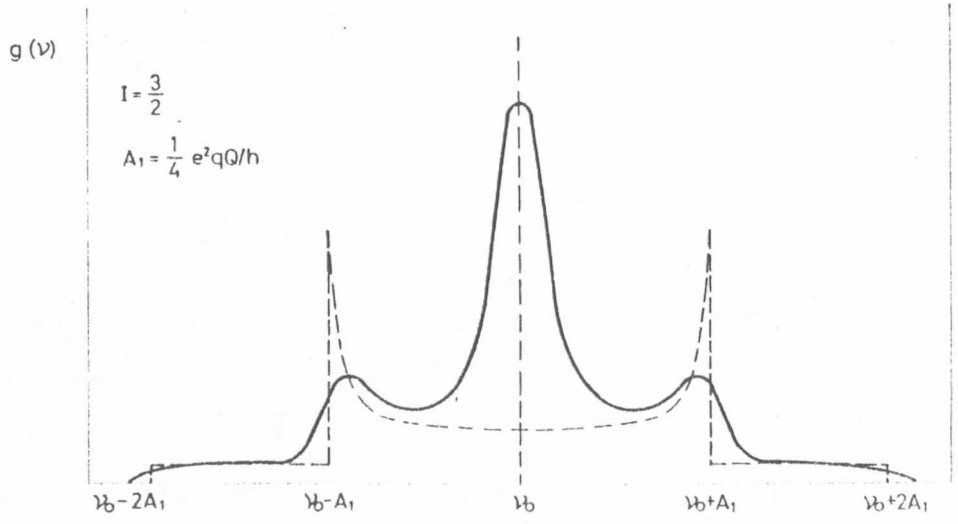


II.A.b.-1. ábra
$I = 3/2$ spinű mag energianívói és MMR spektruma H térben, első és másodrendű kvadrupól perturbációval és anélkül

Minden összefüggésben a qQ szorzat fordul elő, tehát szilárdtestfizikai vizsgálatoknál ismernünk kell a mag jellemző adatát, Q-t [P. 1].

Egykristályokra a spektrum azonos az egy magra vonatkozó ismertetett eredményekkel, azzal a természetes módosítással, hogy a spektrum-vonalak nem élesek (δ-függvényszerűek) hanem pl.: a magok közti dipól-dipól kölcsönhatás következtében kiszélesednek, de a vonaleltolódásokat az ismertetett összefüggések (II. 1) és (II. 2) írják le.

Polikristályos mintákban $\Sigma^p \Sigma^{H_0}$-ban minden lehetséges helyzetet egyforma valószínűséggel vesz fel, a spektrum alakja kiszámítható, a kapott spektrumok első és másodrendű perturbáció esetén a dipól-dipól kölcsönhatás figyelembevételével és anélkül a II.A.b.-2. és II.A.b.-3. ábrákon láthatók.



II.A.b.-2. ábra
I = 3/2 spinű mag MMR spektruma elsőrendű kvadrupól perturbációt és dipól-dipól kölcsönhatást figyelembe véve, polikristályos mintára [B, 12]

Az elsőrendű spektrum frekvenciától (külső tértől és hőmérséklettől) független, a másodrendű spektrum a külső térrel fordítva arányos.

Az elmondottakhoz csupán egyetlen további hozzáfűzni valónk van. Köbös fémben a szennyezés körül kialakuló térgradiens helyfüggő, mátrix atommagtól—mátrix atommagig változik, az eredő spektrum a II.A.b.-2., illetve II.A.b.-3. ábrán bemutatott, az adott térgradiens előfordulási valószínűségével súlyozott spektrumok eredője. A kiértékelésnél a kérdésre még visszatérünk (VII. fejezet).

B. *Mágneses kölcsönhatás*

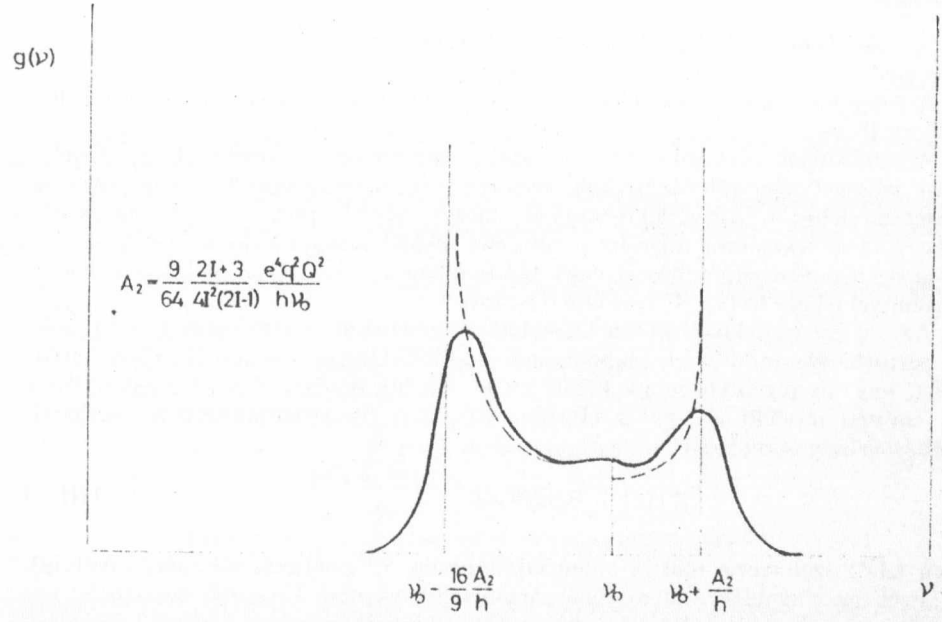
Az atommag és környezete között fellépő mágneses kölcsönhatásnak csupán egyetlen jellegzetességét kívánjuk megemlíteni; részleteit illetően az irodalomra utalunk [A, 1] [F, 1].

Hig ötvözetekben a szennyezésen fellépő elektronszórás hatására a mátrix mag helyén levő hiperfinom tér a tiszta fémben levő atommagnál levőhöz viszonyítva megváltozik (ugyanakkor az atommagok dipól-dipól kölcsönhatásának [V, 4] változását nem vesszük figyelembe). A H_0 külső mágneses térbe helyezett $\gamma_m Ih$ mágneses momentumú (max. mérhető komponens) atommag Zeeman-energiáját és energia saját-

értékeit a II.A.b. pontban már idéztük. Eltekintve az atommagok közti dipól-dipól kölcsönhatástól a Zeeman-energia sajátértékei most is

$$E_m^{(0)} = -\gamma_m \hbar H_{\text{eff}} m$$

alakulnak; a H_{eff} tér a H_0 külső és a $\Delta H'$ elektronok által keltett térből tevődik össze, $H_{\text{eff}} = H_0 + \Delta H'$.



II.A.b.-3. ábra

$I = 3/2$ spinű mag MMR spektrumának centrális komponense, másodrendű kvadrupól perturbációt és dipól-dipól kölcsönhatást figyelembe véve polikristályos mintára [B, 12]

$\Delta H'$-ból leválasztva a fémekre jellemző, a vezetési elektronok Pauli-paramágnességéből származó, a tiszta fémre vonatkozó Knight-eltolódást, ami minden mátrix atommagra azonos, adódik a szennyezés keltette hiperfinom térváltozás ΔH, ami a szennyezéstől mért távolsággal változik és az MMR spektrum inhomogén kiszélesedését okozza. Az eredő spektrum természetesen, az így kapott és a magok közti dipól-dipól kölcsönhatásból származó (feltevésünk szerint a tiszta fémével azonos) spektrum szuperpozíciója, kvadrupól kölcsönhatás esetén természetesen mind a háromé.

Összefoglalva: a II. fejezet vázolja az MMR spektrum várható alakulását a szennyezés környezetében fellépő elektromos és mágneses effektusok hatására. A III. fejezetben a szennyezés keltette perturbációkat részletezzük.

III. A szennyezés okozta perturbációk

A fejezet a felvetett kérdés pontosabb, a rendelkezésre álló elméletek alapján megadható mennyiségi megfogalmazását tartalmazza nem-átmeneti és átmeneti fém szennyezések esetén. A töltéssűrűség-oszcilláción kívül felsoroljuk az azokra a fizikai mennyiségekre vonatkozó elméleti eredményeket is, melyekről valamilyen oknál fogva beszélnünk kell a disszertációban. A fejezetben foglaltak irodalmi eredmények, és így a II. fejezethez hasonlóan nem a minden részletre kiterjedő ismertetés, hanem a minél rövidebb összefoglalás a célunk.

A. *Töltéssűrűség-oszcilláció nem-átmeneti fém szennyezések esetén*

A nagyszámú eredeti irodalom felsorolása helyett két kézikönyvre hivatkozunk [K, 2] és [F, 4].

A szilárdtestfizikai soktest-módszerekkel (perturbációs elmélet [F, 3], dielektromos válaszelmélet [N, 3], további felsorolás [F, 4]-ben) végzett számítások híg ötvözet modellje a szabadelektron-gázba merülő pozitív ponttöltés. Az árnyékoló töltés — a dielektromos állandó $q = 2k_F$-nél fellépő szingularitásának a következménye — a perturbáló töltéstől nagy távolságban $r^{-3} \cdot \cos 2k_F r$ alakú oszcillációfüggvénnyel írható le (k_F: Fermi-hullámszám).

Az eredmények közül külön kiemeljük a numerikus végeredményig elvitt, soktest perturbációs módszeren alapuló, már említett Langer—Vosko [L, 1]-féle eredményt, ugyanis híg ötvözeteink közül a *Cu*—Zn híg ötvözet elég jól megközelíti a már említett modellt, és így az elméleti eredmény összehasonlítható a kísérlettel. A töltéssűrűség-oszcilláció

$$\Delta n(r) = 0{,}0236\, \Delta Z \frac{\cos(2k_F r + \pi)}{r^3} \qquad \text{(III. 1)}$$

alakú (ΔZ: szennyezés-mátrix valenciakülönbség, r: ponttöltéstől mért távolság).

Ezek az elméletek matematikai eleganciájuk ellenére kevesebb betekintést engednek a jelenség fizikai alapjaiba, mint a független elektronokon és véges kiterjedésű szóró potenciál feltételezésen alapuló számítások.

a) *Izotróp modell. Friedel-féle összegszabály*

A független részecske modell alapján történő számolásnál első közelítésben alkalmazott feltételek: a szennyezés $V(r)$ gömbszimmetrikus potenciállal írható le, a vezetési elektronok pedig síkhullámok (a reális ionpotenciált gömbszimmetrikus pszeudopotenciállal helyettesítjük), a szennyezés maga körül rácsdeformációt nem kelt, a hígítás végtelen.

A szennyezésen történő vezetési elektron szórás a parciális hullámok módszerével számolható, a hullámegyenletet kielégítő, gömbre normált, stacioner szórt hullám a szennyezéstől r távolságban

$$\varphi_l(r) = \frac{1}{(2\pi r)^{1/2}} \sin\{kr + \eta_l(k)\}$$

alakú; $\eta_l(k)$ az l kvantumszámmal jellemzett, szórt hullám fáziseltolódása.

A szóródás következtében perturbált elektronok száma:

$$\Delta N = \frac{2}{\pi} \sum_{l}' (2l+1)\eta_l(k_F) + \text{oszcilláló tag.}$$

A térben oszcilláló tag adja a vezetési elektron sűrűség hosszútávú oszcillációját, hatására még visszatérünk.

ΔZ mátrix-szennyezés valenciakülönbség esetén a $V(r)$ potenciál szelf-konzisztenciája biztosítja, hogy a ΔNe töltés éppen semlegesítse a ΔZe-t, azaz a szennyezéspotenciál nagy távolságban teljesen le van árnyékolva. Az oszcilláló tag járuléka hosszú távon kiátlagolódik, így

$$\Delta Z = \frac{2}{\pi} \sum_{l}' (2l+1)\eta_l(k_F), \tag{III. 2}$$

az összefüggés a Friedel-féle összegszabály, fontos szelf-konzisztencia feltétel a potenciálra nézve.

Sok esetben nem szükséges a potenciál részleteit ismerni, elegendő az első néhány fáziseltolódás ismerete a Fermi-hullámszámnál; természetesen ki kell elégíteniük a Friedel-féle összegszabályt.

A vezetési elektron sűrűség szórás következtében fellépő hosszútávú oszcillációjának aszimptotikus alakja

$$\Delta n(r) = \frac{A}{r^3} \cos(2k_F r + \varphi),$$

$$A \sin\varphi = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{l}' (-1)^l (2l+1) \sin^2 \eta_l(k_F) \tag{III. 3}$$

$$A \cos\varphi = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{l}' (-1)^l (2l+1) \sin\eta_l(k_F) \cos\eta_l(k_F)$$

A szennyezés hatására a vezetési elektronok úgy rendeződnek át, hogy a szennyezés többlettöltését teljesen leárnyékolják. Az árnyékoló töltés a vezetési sáv különböző szimmetriájú állapotaiból épül fel egészen a Fermi-energiáig. Amint látni fogjuk, a hosszútávú oszcilláció a szennyezések egymás közötti, mátrixmagokkal és mátrixatomokkal való indirekt kölcsönhatásához vezet. Az árnyékoló töltéssűrűség a szennyezés helyén véges, ellentétben a Thomas—Fermi-árnyékolásból kapott töltéssűrűséggel.

Kohn és *Vosko* [K, 4] meghatározták a töltéssűrűség-oszcillációt Bloch-elektronképben is, az eredményt (2.17) formulájuk tartalmazza, következményére a térgradiens felírásánál (III. C. fej.) visszatérünk. (Egyébként a hullámfüggvény periodikus részének négyzetével való szorzást jelent a töltéssűrűség-oszcillációban.)

b) *A modell további kiterjesztése*

A b) pont a reálisabb modellek irányában tett lépéseket: a szennyezés körüli rácsdeformáció beépítését és az elmélet néhány továbbfejlesztett formáját, a töltéssűrűség-oszcilláció preaszimptotikus alakját, a nem gömbszimmetrikus Fermi-felület, az elektron-degeneráció következményeit, külső paraméterektől (mágneses tér, hőmérséklet) való függését tartalmazza.

1. Szennyezés körüli rácsdeformáció. Beal Monod—Kohn-elmélet

A szennyezés okozta rácsdeformáció hatásának első, a szilárdtestek kontinuummodelljén alapuló figyelembe vétele *Blatt* [B, 11] nevéhez fűződik, aki a réz és ezüst alapú híg ötvözetek szennyezési ellenállásának a szennyezés periódusos rendszerben elfoglalt helyétől való függését kívánta értelmezni. A fizikai kép világos: a szennyezés körül a deformáció (tágulás vagy zsugorodás) hatására megváltozik az elektronsűrűség, így a szennyezési cellára eső elektronsűrűség, tehát a leárnyékolandó töltés is. A módosított Friedel-féle összegszabály (III.2.) az alábbi:

$$\Delta Z' = \Delta Z - \frac{3}{\gamma_E}\frac{\delta_a}{a} Z_0, \qquad \text{(III. 4)}$$

ahol $\gamma_E = 3(1-\sigma)/(1-\sigma)$; σ: Poisson-viszony, $\delta_{a/a}$ a rácsállandó viszonylagos egységnyi szennyezés-koncentrációra eső változása, Z_0 a mátrixionok töltése.

Itt említjük meg először a szennyezés körül r^{-3} hatvány szerint változó deformációs tér figyelembevételének szükségességét. Tekintettel arra, hogy *Sagalyn* [S, 1] és mtsai csak a térgradiensre gyakorolt hatását számolták, konkrét eredményüket a III. C. a. pontban adjuk meg.

Mindkét effektus (tehát a Blatt- és a Sagalyn-féle) a szennyezés környezetében eltolódott mátrixatomokon való elektronszórás következménye, amint *Beal Monod—Kohn* [B, 2] elméletükben — amely a deformáció figyelembevételének egységes elmélete — bebizonyítják. „Random-phase" közelítésben számolják az elektrosztatikus potenciálnak egyetlen mátrixatom elmozdulására bekövetkező megváltozását, majd összegeznek az összes mátrixatomra. Feltételezik, hogy a centrális szennyezésen és az eltolódott mátrixatomokon való szórás additív. Az elmélet néhány következménye:

a mátrixatomok eltolódása következtében fellépő potenciálváltozás $\lambda = \pi/k_F$ amplitúdóval oszcillál és $\lambda \gg d$ (rácsállandó), a kontinuummodell csak $\lambda \gg d$ határesetben igaz (Blatt-korrekció); amikor a Fermi-felület közel kerül a zónahatárhoz, a szórt hullámok interferenciája lép fel, ami anizotróppá teszi az effektust, lapcentrált köbös fémekben a töltéssűrűség-oszcilláció amplitúdója az $\langle 111 \rangle$-irányban maximális.

Az eltolódott mátrixatomokon a magasabb impulzusmomentumú ($l \sim 2$) elektronok szóródása is jelentős.

Ami a konkrét eredményeket illeti, a szerzők által kiszámolt elektromos térgradiensre és szennyezési ellenállásra vonatkozó összefüggéseket a III. C. a. és III. C. c. pontokban adjuk meg.

Az elmélet egy kifogásolható részletkérdése, hogy az aszimptotikus potenciálból első szomszédokra vonatkozó térgradienst is számolnak a szerzők.

2. Néhány további elméleti eredmény

A 2. pontban felsorolt elméleti eredményeket nem használjuk fel kísérleti eredményeink kiértékelésénél, helyenként (pl. a másodrendű kvadrupól effektus és preaszimptotikus formula közti reláció vonatkozásában) utalunk rájuk, de a felsorolással igazi célunk gondolkodásunk alapjainak a kiszélesítése.

A töltéssűrűség-oszcilláció *preaszimptotikus* alakja [A, 4] a jólismert Friedel-oszcilláció mellett még egy r^{-4}-es tagot is tartalmaz, azaz

$$\delta n(r) = Ar^{-3}\cos(2k_F r + \varphi) + Br^{-4}\cos(2k_F r + \xi) \qquad \text{(III. 5)}$$

B és ξ definíciója [*A*, 4]-ben (4 formula) adott, a fáziseltolódásokat és a fáziseltolódások hullámszám szerinti deriváltjainak k_F-nél vett értékét tartalmazó összegek formájában. A szerzők becslése szerint $B \gg A$, úgyhogy a közeli szomszédoknál az r^{-4} tag hatását indokolt figyelembe venni.

A *mágneses tér* Friedel-oszcillációt módosító hatásával többek között *Rensink* [R, 2] és *Glasser* [G, 3] foglalkozott ponttöltés-szennyezés + szabadelektron-gáz modellben. Eredményük alapján detektálható effektus a rendelkezésre álló mágneses terekkel csak félfémekben várható. A Friedel-féle oszcilláció a dielektromos állandó $q = 2k_F$-nél fellépő szingularitásának a következménye, tehát exakt módon csak teljesen degenerált elektrongáz ($T = 0K^\circ$) esetében igaz. A *hőmérséklet* Fermi-felületet elkenő hatásának figyelembevételére vonatkozó Kohn és Vosko becslés sokat idézett dolgozatában fordul először elő, ha Δk a Fermi-nívó szélessége, akkor az oszcillációs amplitúdó $e^{-(\Delta k)r}$-rel csökken. Az *elektron-degeneráció* fokának a figyelembevétele *Alfred* és *Van Ostenburg* [A, 5] nevéhez fűződik. A modell ismét a ponttöltés-szennyezés tetszőlegesen degenerált, nem kölcsönható szabadelektron-gázban. Az eredmények szerint az árnyékoló töltés Friedel-oszcilláció formája csak korlátozott hőmérséklet és távolság, $r \to \infty$ tartományban igaz egyébként az árnyékolás formája lényegesen bonyolultabb. A hőmérséklet okozta effektusok 1000 K° alatt nem lényegesek, és a teljesen degenerált elektrongázra vonatkozó eredmény első két tagja a már korábban felírt *Alfred–Van Ostenburg* [A, 4]-féle eredménnyel azonos.

A *Fermi-felület anizotrópiájának* a számításba vétele tudomásunk szerint egyetlen reális Fermi-felületre sem történt meg. A felületmodellekre (síklapokkal, hengerpalástokkal határolt metszetekre) számolt Friedel-oszcilláció [R, 8] erős anizotrópiát mutat, lényeges eltérést az r hatványkitevőiben.

A *merev sávmodell* [W, 2] alapján a szennyezés hatására megváltozik az egy atomi cellára eső vezetési elektronszám, ami a mátrix Fermi-szintjének az eltolódását vonja maga után. Az egyszerű árnyékolási modell a Fermi-nívó eltolódását nem veszi figyelembe. Feltételezésünk szerint a Fermi-felület eltolódása a híg ötvözetben a tiszta fémhez viszonyítva a töltéssűrűség-oszcillációban nem okoz a többi elhanyagoláshoz képest nagyobb hibát.

Összefoglalva az elmondottakat: a szennyezés körüli töltéssűrűség-perturbáció leírására a Friedel-oszcilláció első közelítésének tekinthető; mindenesetre jobb az aszimptotikust jobban megközelítő elsőrendű kvadrupól effektus tartományában, mint a másodrendűben. Nem szabad azonban elfelejtenünk, hogy az egyszerű kép nagyon sok elhanyagolásra épül, és az említett jelenségek kvantitatív figyelembevétele — természetesen az erre vonatkozó elméleti eredmények megszületése után — egy jobb kiértékelésben elengedhetetlen.

B. *Átmeneti fém szennyezés nem-átmeneti fémmátrixban*

Ha a fémes mátrixba átmeneti fém szennyezést viszünk be, a szennyezésen lokalizált, virtuálisan kötött nívók jönnek létre [F, 4]; a virtuálisan kötött nívó a rezonancia-jelenség olyan esete, amikor két hasonló frekvenciájú, illetve saját energiájú rendszer hat egymásra; ebben a konkrét esetben a szennyezés *d* állapotairól és a

fémes mátrix vezetési sávjáról van szó. A két rendszer egymásrahatása következtében az eredetileg keskeny (atomi) d nívók kiszélesednek, az elektronok ebben az állapotban töltött átlagos élettartama véges lesz, kialakul a virtuálisan kötött nívó megnövekedett állapotsűrűséggel és a reális térben a szennyezésen lokalizálva.

A nívó matematikai leírása *Friedel* és munkatársai, (lásd pl. [D, 5]), illetve *Anderson* és *Wolff* [A, 6], [W, 1] nevéhez fűződik, az utóbbiak leírása alkotja a Suhl-féle spinfluktuációs modell [S, 6] alapját is, az első pedig az előző pontban tárgyalt szórási kép továbbvitele a nem átmeneti fémmátrix—átmeneti fém szennyezés esetére is. A két modell ekvivalenciáját számos esetben bebizonyították. A virtuális nívó alapján a Friedel—Anderson-modellben elvileg meghatározható a mágneses momentum megjelenésének a feltétele, ami

$$UN(d) > 1$$

alakban adható meg (ahol U az ellentétes spinű elektronok közti Coulomb-taszítás a szennyezésen, $N(d)$ a virtuális nívó állapotsűrűsége a Fermi-nívónál). A Friedel—Anderson-modell Hartree—Fock-közelítésben éles átmenetet ad a mágneses és nem mágneses állapot között, ami kísérletileg nem figyelhető meg (p.: [C, 1], [N, 2]).

A lokalizált momentummal rendelkező szennyezés fizikai mennyiségekre való hatásának leírása az $s-d$ kicserélődési modell alapján történt [K, 5], amelynek az a feltételezés az alapja, hogy a szennyezésben fellépő lokalizált momentum és annak vezetési elektronokkal való kicserélődési kölcsönhatása külön kezelendő problémák. (Kondo feltételezi a lokalizált momentum létezését.) Az S spinű lokalizált momentumot a σ spinű vezetési elektronnal a $JS.\ \sigma$ antiferromágneses kicserélődési kölcsönhatás kapcsolja össze (ami az ellenállás jól ismert Kondo-anomáliájához vezet).

Különböző szerzők — *Anderson*, *Schrieffer* és *Mattis*, *Yoshida* [A, 7], [S, 4] [Y, 1] — megmutatták, hogy a Kondo-effektus alacsony hőmérsékleten arra vezet, hogy a lokalizált momentumot teljesen kompenzálják a szennyezés környezetében polarizált vezetési elektronmomentumok. A vezetési elektronfelhő létrejötte kollektív hatás, a kristály minden egyes elektronja résztvesz az árnyékolásban: hullámfüggvénye úgy torzul a szennyezés környezetében, hogy járulékot ad a kompenzáló elektronfelhőhöz, és a lokalizált momentum + kompenzáló felhő ad zéró eredő mágneses momentumot. A nem mágneses — mágneses állapot közti átmenet hőmérséklete a Kondo-hőmérséklet, $T_k = T_F \exp\{-1/JN(d)\}$ T_F Fermi-hőmérséklet, J eff-csatolási állandó. Az effektus így egyáltalán nem alacsonyhőmérsékleti jelenség, hanem széles hőmérséklettartományban bárhol előfordulhat, és az elképzelés szerint lánc a mágneses és nem mágneses állapot között [S, 3], [D, 3]. A kísérletileg meghatározott J_{eff} kicserélődési állandók sokkal nagyobbak az elméletileg várhatóknál; a modell ($s-d$ kicserélődés) zéró töltéssűrűség-oszcillációt ad [F, 3], a kísérletekkel ellentétben [L, 3], [T, 7], továbbá ma már triviális az, hogy a spinkompenzáció problémája nem kezelhető külön a lokalizált momentum keletkezésétől.

Az Anderson-modell Hartree—Fock-típusú megoldásában fellépő éles határvonal a dinamikus effektusok figyelembevételével nagymértékben eltávolítható [S, 6], [R, 8], [R, 9]. Ebben a közelítésben a lokalizált momentumot egészen általánosan úgy tekintik, mint egy lokalizált spinfluktuációt (LSF), amelynek élettartama $[1-UN(d)]^{-1}$-el arányos (ahol U az ellentétes spinű elektronok közti Coulomb-taszítás a szennyezésen, $N(d)$ a virtuális nívó állapotsűrűsége a Fermi-nívónál).

A nem mágneses — mágneses átmenet fokozatos, amint a fluktuációk élettartama nő; mágneses határesetben — ami végtelen élettartamnak felel meg — a spinfluktuáció klasszikus momentumként viselkedik. Ebben a képben tehát nincs szó sztatikus spinkompenzációról, hanem a többszörösen szóródó vezetési elektronok és szennyező potenciál kialakította dinamikus képről.

A modell a fizikai mennyiségek hasonló anomáliáit mutatja, mint a spinkompenzált állapot, de lassú átmenetet és nem minőségi különbséget ad a mágneses és nem mágneses üzemmód között, amit a szennyezésen mért magspin rács relaxációs időmérések is bizonyítanak [N, 2].

A továbbiakban a mágneses, illetve nem mágneses osztályozás kísérleti szempontból azt jelenti, hogy a kérdéses ötvözet az adott hőmérséklettartományban rendelkezik-e Curie—Weiss-típusú, $(T+T_k)^{-1}$ függést mutató szuszceptibilitással; gondolkodásunk szempontjából pedig azt a modellt jelenti (a LSF-elmélet szerint akkor a „mágneses rezsimben levő", ill. „nem mágneses rezsimben levő" terminológia a megfelelő), amelyik a legjobban írja le a kérdéses ötvözetet az adott hőmérsékleten.

A kérdés tisztázásához a kísérleti fizikus mérési adatokat és meglevő elméleti modellel történő összehasonlítást tud nyújtani, nem törekedve természetesen arra, hogy eredményei mindenáron egyezzenek az éppen rendelkezésre álló elméleti formulával.

A továbbiakban külön tárgyaljuk a nem mágneses, ill. mágneses szennyezés keltette töltéssűrűség-oszcillációt, megadva, hogy melyik elméletből származott.

a) *Töltéssűrűség-oszcilláció nem mágneses, virtuálisan kötött állapotban*

A nem mágneses viselkedéshez vezető virtuálisan kötött nívó modellje [F, 4], [D, 5] spinben degenerált, a spin-fel és spin-le nívók helyzete azonos, a fáziseltolódások, és az általuk meghatározott mennyiségek spiniránytól függetlenek, éppen úgy, mint egyszerű potenciálszórás esetén. Várható az, hogy az $l=2$ kvantumszámmal jellemzett nívón a vezetési elektronok rezonanciaszórása lép fel, az $l=2$, d-szórás lesz a domináló, ennek megfelelően a Friedel-féle összegszabályból

$$\eta_2(E_F) = \frac{N\pi}{10}$$

adódik, ahol N a részben betöltött virtuális d nívón levő elektronok száma, amely egyenlő a szennyezést árnyékoló vezetési elektronok számával. A töltéssűrűség-oszcilláció (III.3) kifejezésből az $l=2$-es tagot tartva meg:

$$\Delta n(r) = \frac{1}{2\pi^2} 5 \sin\left(\frac{N\pi}{10}\right) r^{-3} \cos\left(2k_F r + \frac{N\pi}{10}\right), \qquad \text{(III. 6)}$$

a fáziseltolódás konkrét értéke a Friedel-féle összegszabály következménye.

Az Anderson-modellből kiindulva, *Daniel* és *Friedel* [D, 5] és *Klein* és *Heeger* [K, 3] eredményeit felhasználva *Brettell* és *Heeger* [B, 13] kiszámolta a $\Delta n(r)$-et és a (III.6) kifejezéshez jutott, nem mágneses esetben ezzel is bizonyítva az Anderson- és Friedel-kép ekvivalenciáját.

A szórás domináns jellegét a virtuális nívó-Fermi-nívó relatív helyzete határozza meg, távoli nívópárra az árnyékoló töltés a vezetési sáv s; p, ... szimmetriájú részei-

ből épül fel, és a teljes formulával kell dolgoznunk. Természetesen szükség szerint figyelembe kell venni az eltolódott mátrixatomokon való szórást is (pl.: $5d$ átm. szennyezés).

b) *Töltéssűrűség-oszcilláció lokalizált mágneses momentum esetén*

Fizikai oldalról plauzibilisnek tűnik, hogy $T > T_k$ hőmérsékleten a lokalizált momentum spinfüggő potenciált képvisel és így a szórás összes jellemzője spinfüggő lesz, a Friedel-féle összegszabály (lásd pl.: [B, 7])

$$Z = \frac{1}{\pi} \sum_{l,\sigma} (2l+1)\eta_l^\sigma(E_F), \tag{III. 7}$$

az elektronsűrűség-oszcilláció a spin-le: ↓ és spin-fel: ↑ elektronokra, csak az $l=2$ rezonáns tagot tartva meg [B, 7], [B, 6]

$$\Delta n^\sigma(r) = -\frac{5}{4\pi^2} \sin \eta_2^\sigma r^3 \cos(2k_F r + \eta_2^\sigma) \tag{III. 8}$$

ami természetesen szintén aszimptotikus eredmény, és az $l=2$ rezonanciaszórásból származik.

Az oszcillációnak két következménye van, a

$$\Delta n(r) = \Delta n^\uparrow(r) + \Delta n^\downarrow(r) \tag{III. 9}$$

töltéssűrűség-, és a

$$\Delta s(r) = \Delta n^\uparrow(r) - \Delta n^\downarrow(r) \tag{III. 10}$$

spinsűrűség-oszcilláció.

Az utóbbi a mátrixmagok helyén hiperfinom teret keltve okozza a MMR jel sokak által vizsgált [O, 3], [O, 4], [B, 4], [C, 2], [S, 12], [S, 13], [V, 1], [V, 2], [V, 3] [Y, 2] H/T függő kiszélesedését.

Az $s-d$ modellből elsőrendű közelítésben számolt $\Delta n^\uparrow(r)$ és $\Delta n^\downarrow(r)$ azonos nagyságú de ellenkező előjelű [F, 3], így $\Delta n(r)=0$ a kísérletekkel ellentétben [M, 1], [L, 3], [T, 7].

Összefoglalva a III. B. pont eredményeit: az aszimptotikus tartományban formailag hasonló töltéssűrűség-formulák állnak rendelkezésünkre, mint nem átmeneti fémszennyezés esetén, eltérő fáziseltolódásokkal és tagszámmal. A következő fejezetben felsoroljuk azokat a számunkra szükséges összefüggéseket, amelyek a mérhető fizikai mennyiségeket írják le, majd ismertetjük a fáziseltolódások meghatározásának a módszerét.

C. *Mérhető mennyiségek*

Felsoroljuk azokat a vázolt elméletek alapján kiszámolt formulákat, amelyekre valamilyen oknál fogva szükségünk lesz; elsősorban és főként természetesen a töltéssűrűség-oszcilláció keltette elektromos térgradienssel foglalkozunk, másodsorban azokat a mennyiségeket említjük meg, melyekben a fáziseltolódások meghatározása más mérésekkel való közvetett összehasonlításhoz vagy egyes jelenségek megértéséhez utalásszerűen szükségesek.

a) *Az MMR spektrumból meghatározható mennyiségek*

1. Elektromos térgradiens

A térgradiens az MMR spektrumon csak a modern módszerek (lásd VIII. fej.) alkalmazása esetén mérhető közvetlenül: a fő rezonanciavonal MMR vizsgálata esetén a spektrumból kell meghatározni, ennek egyik legelterjedtebb formája, amikor a meghatározás derivált jel csúcstól csúcsig mért amplitúdójából történik; ezt alkalmaztuk mi is, és a VII. fejezetben a kiértékelési módszereknél ismertetjük.

A másik lehetőség: a meghatározás az abszorpciós jel második momentumából [V, 4] történik, feltéve, hogy a dipól-dipól és a kvadrupól járulékok összeadódnak [A, 1]. Ez utóbbi módszer hibája, hogy a második momentum híg ötvözetek esetén nem jól definiált (Lorentz-jellegű jel), ezért csak a második momentum lineáris koncentrációfüggését mértük a homogén szilárd oldal független bizonyítékaként, de a momentumból térgradienst nem határoztunk meg.

Ezek után visszatérve az elektromos tér gradiensére (röviden: térgradiens) egészen híg ötvözetekben az aszimptotikus tartományban feltesszük, hogy a lényeges térgradiens-járulék egyetlen szennyezéstől származik (végtelen hígítás), ami pontszerűnek tekinthető, így az általa keltett térgradiens hengerszimmetrikus, jellemzője $eq \equiv -\partial^2 V/\partial z^2$ és származtatása a töltéssűrűség-oszcilláció keltette potenciálból történik.

Kohn—Vosko [K, 4] és *Blandin—Friedel* [B, 8] eredménye szerint, figyelembe véve a vezetési elektronok Bloch-jellegét, a térgradienst

$$q(r) = \frac{8\pi}{3} \alpha \Delta n(r) \qquad \text{(III. 11)}$$

alakú összefüggés csatolja a töltéssűrűség-oszcillációhoz. A Kohn—Vosko (2,30) formulájával definiált α-mennyiség az elektron-hullámfüggvény periodikus részének a négyzetét és a *Steinheimer* [S, 11]-féle $(1-\gamma_\infty)$ antishielding faktort tartalmazza. Tulajdonképpen a szabad-elektron-gázba merülő csupasz atommag és a Bloch-elektronokkal körülvett fémionon belüli atommag által érzett térgradiens hányadosa. Kohn és Vosko számítása szerint rézre vonatkozó értéke $\alpha = 25{,}6$ és az eredmény kettes faktoron belül jó (mért értéke nem ismeretes). A (III. 11) formula független a szóró centrumtól, tehát minden típusú szennyezésünk esetén használható.

A *Sagalyn* és mtsai [S, 1] által számolt, a rácsdeformációból származó térgradiens (elterjedt nevén „méreteffektus")

$$q_\lambda = \lambda \frac{27}{2^{3/2}\pi\gamma_E} \frac{1}{a} \frac{da}{a} r^{-3} \qquad \text{(III. 12)}$$

ahol $\gamma_E = 3(1-\sigma)/(1+\sigma)$; σ: Poisson-szám, a: rácsállandó, c: szennyezéskoncentráció, λ: a fém árnyékolás nélküli pontion-modellje alapján számolt (az első szomszédokra összegezve adódik a számfaktor) és a tényleges térgradiens hányadosát leíró empirikus paraméter. Feltevésük szerint a két térgradiens q és q_λ (III. 11) és (III. 12) összeadódik. A problémával itt tovább nem foglalkozunk, tisztázásának szenteljük a teljes V. fejezetet.

Beal Monod és *Kohn* [B, 2] elmélete szerint a térgradiens két járulékból, a szennyezés keltette, (III. 11) formulával leírt és az eltolt mátrixatomokon szóródó elektronok

miatt fellépő töltéssűrűség-oszcillációból származó (q_m) térgradiensből áll. A q_m további két tagra bontható: minthogy a formulák aszimptotikusak, tehát a szennyezéstől távol levő rezonáns mag helyén a hozzá közeli eltolt mátrixmagok által keltett térgradiensre, amely a Sagalynéhoz hasonló (III. 12) formulával írható le (részletesen nem számolják ki a szerzők), de látható, hogy a formulában α jelenne meg λ helyett (!), és a szennyezéshez közeli eltolt mátrixatomok által keltett térgradiensre. Ez utóbbi

$$q_m = 4k_F^2 \alpha \alpha_0 g_0 r^3 \cos(2k_F + \varphi) \cdot s(\bar{\varepsilon}, 2k_F) \qquad \text{(III. 13)}$$

alakú és a használt jelölések

$$\alpha_0 = \frac{3}{4\gamma_E} \frac{da}{a} v_0; \quad v_0\text{-atomtérfogat a tiszta fémben,}$$

$$g_0 = \frac{1}{\pi k_F} \left(\left\{ \sum_l' (2l+1)[-\sin\delta_l \cos(\delta_l - l\pi)] \right\}^2 + \left\{ \sum_l' (2l+1)[-\sin\delta_l \sin(\delta_l - l\pi)] \right\}^2 \right)^{1/2}$$

$$\varphi = \operatorname{arc\,tg} \frac{\sum_l' (2l+1) \sin\delta_l \sin(\delta_l - l\pi)}{\sum_l' (2l+1) \sin\delta_l \cos(\delta_l - l\pi)}$$

$\varepsilon = \bar{r}/r$ és $S(\bar{\varepsilon}, 2k_F)$ pedig lapcentrált köbös rácsra tabellázva van az idézett munkában. A járulék anizotróp S miatt, és a da/a rácsállandó-változáson keresztül függ csak a szennyezéstől, egyébként teljesen a mátrix tulajdonságai határozzák meg, a δ_l fáziseltolódások a rézionon szórt parciális hullámok fáziseltolódásai.

Cu—Ge-ra ($da/a = 0.092$) végzett számítások szerint nagy járulékot csak az ⟨111⟩ irányokba eső rezonáns magokra ad, kis rácsdeformáció esetén egyébként az így számolt járulék az első öt szomszédra kisebb, mint a Blatt-korrekcióból számolható járulék 1%-a. Így izotróp krisztallit-orientációjú mintáink eredményeinek kiértékelésekor első rendben nem vesszük figyelembe. (Az anizotrópia kimutathatóságára visszatérünk a VIII. fej.-ben.)

2. Knight-eltolódás

Az MMR spektrumból meghatározható a magok helyén levő hiperfinom tér, vagy elterjedt nevén a Knight-eltolódás, ami híg ötvözetekben szintén inhomogén (mint az elektromos térgradiens) és a vonal kiszélesedését eredményezi; folyékony ötvözetekben kiátlagolódik és a rezonanciagörbe eltolódását idézi elő [Z, 2], [M, 4], [T, 2], [O, 1], [G, 1]. Nem kívánunk az olvadékok fizikájával is foglalkozni, a felsorolt irodalom betekintést ad a kérdéskörbe; viszont az ismertetett szórásképen alapuló összefüggések alapján a használt fáziseltolódások helyességének bizonyítását szolgáló mérhető fizikai mennyiségek kis száma eggyel bővíthető az olvadékok Knight-eltolódásával.

A hiperfinom tér eredetére nézve kétféle lehet: származhat a már ismertetett *töltéssűrűség*-oszcillációból, elmélete szilárd testekben *Blandin és Daniel* [B, 9], [B, 10], [D, 2] munkája, rézalapú nem mágneses szennyezést tartalmazó híg ötvözetek szilárd fázisában a kvadrupól effektus mellett elhanyagolható (az Ag alapú híg ötvözet játszik szerepet [R, 7]), ezért vagyunk kénytelenek az op. feletti híg ötvözetek eredmé-

nyeit idézni, a megfelelő elméletet és Cu alapú ötvözetek mérési eredményeit Odle és Flynn már idézett munkája [O, 1] tartalmazza:

$$-\frac{1}{k}\cdot\frac{\partial_k}{\partial_c}=\sum_l\{A_l\sin^2\eta_l+B_l\sin 2\eta_l\}, \qquad \text{(III. 14.a)}$$

az (A_l, B_l) amplitúdón csak a mátrix tulajdonságaitól függenek, értékük [O, 1]-ben táblázatban megtalálható.

Lokalizált momentum esetén lép fel a hiperfinom tér *spinsűrűség*-oszcillációból származó változata, amelyik szilárd fázisban [B, 6], [B, 7]

$$\Delta H(r)=\frac{16\pi}{3}\mu_B\langle|\psi(0)|^2\rangle\frac{\langle S_z\rangle}{S}\Delta s(r), \qquad \text{(III. 14.b)}$$

ahol $(\psi(o))$: Fermi-energiájú elektron hullámfüggvénye a rezonáns magnál a tiszta fémben, σ_B: Bohr-magneton, $\langle S_z\rangle=\frac{2\mu_B S2H_0}{3k_BT}$ termikus átlag, S: spin kvantumszám, H_0: külső tér, k_B: Boltzmann-állandó, T: hőmérséklet és $\Delta s(r)$: spinsűrűség-oszcilláció ((III. 10)-formula). H_0/T függő kiszélesedést okoz, folyékony híg ötvözetekben pedig a vonal H_0/T függő eltolódását okozza [G, 1]. Az effektus részletes vizsgálata kitűzött feladatunk határán kívül esik, részben egy mért effektus kvalitatív magyarázata, részben összehasonlítás kedvéért kellett megemlítenünk. Mágneses híg ötvözetekben a kvadrupól effektussal együtt jelentkezik, szétválasztásuk külön gondot okoz.

b) *Szennyezési ellenállás*

A szennyezésen szórt elektronok hatáskeresztmetszetének ($\sigma^{(0)}$) ismeretében a szennyezési ellenállás (pl. [K, 4]),

$$\Delta\varrho=\frac{\hbar k_F c}{e^2}\sigma^{(0)};\quad \sigma^{(0)}=\frac{4\pi}{k_F^2}\sum_{l=1}^{\infty}l\sin^2(\eta_{l-1}-\eta_l) \qquad \text{(III. 15)}$$

a fáziseltolódások ismeretében kiszámolható.

Ha az eltolt mátrixatomokon való szórást is figyelembe kívánjuk venni (úgy, ahogyan a térgradiensnél tettük), akkor *Beal Monod és Kohn* [B, 2] elmélete alapján a teljes szórási keresztmetszet

$$\sigma=\sigma^{(0)}+\sigma^{(1)}+\Delta\sigma \qquad \text{(III. 16)}$$

lesz, ahol $\alpha^{(0)}$ az előbbi — a centrális szennyezésen történt — szórás hatáskeresztmetszete, $\sigma^{(1)}$ az eltolt mátrixatomokon bekövetkezett szórás hatáskeresztmetszete, $\Delta\sigma$ pedig interferencia-tag. Az utóbbi kettő definíciója [B, 2], (4,26), (4,27) és (4,29) formulájával adott, a rácsállandó-változáson kívül csak a mátrix tulajdonságaitól függenek, $\sigma^{(1)}+\Delta\sigma$ hatása a rácsállandó 0,092 relatív változása (*Cu*—Ge) esetén σ^0-hoz képest ~3,5%, elhanyagolható. Alá kell azonban húznunk, hogy az eltolódott mátrixatomokon való szórás elvben éppen úgy befolyásolja a szennyezési ellenállást, mint a töltéssűrűség-oszcillációt, és ebből a szempontból egyik sem jobb módszer a másiknál [G, 3]. Az irodalomban a fáziseltolódások meghatározásánál mindenki a (III.15) összefüggést használta.

c) *Szennyezések kölcsönhatása*

A szennyezések kölcsönhatásának kérdését nagyon röviden érintjük [D, 5], mert feltevésünk szerint hatása nagyon híg ötvözetek esetén elhanyagolható.

A szennyezések közti elektrosztatikus kölcsönhatás a hosszútávú elektronsűrűség-oszcilláció következménye. *Blandin* és *Deplante* (lásd [D, 5] ennek alapján kiszámolta a rácsállandó relatív változását. A réz alapú híg ötvözetekre vonatkozó kísérleti görbét (rácsállandóváltozás-rendszám) jól követi az elméleti görbe, azonban az egyes ötvözeteknél gyenge az egyezés.

A mágneses kölcsönhatás [F, 4] és [B, 6], [B, 7] nagyobb koncentrációknál a lokalizált momentumok mágneses rendeződéséhez vezet.

D. *Fáziseltolódások meghatározási módszerei*

A felsorolt mérhető mennyiségekben (az α és λ faktortól eltekintve) az ismeretlen mennyiségek a szórt parciális hullámok fáziseltolódásai, amin nem is csodálkozunk, ugyanis a síkhullámok szóródása nem nagy kiterjedésű potenciálokon leírható a fáziseltolódások segítségével, függetlenül a potenciál részleteitől [S, 2]; tehát a fáziseltolódások ismerete továbbjutásunk kulcsa. Összefoglaljuk és röviden jellemezzük az irodalomban található elméleti és félempirikus módszereket, megadva azt is, hogy a híg ötvözetek melyik csoportjánál, milyen fizikai mennyiség értelmezésénél használták. A módszerek lényegét táblázatban foglaltuk össze (III. táblázat). A fáziseltolódások értékét az eredmények kiértékelésénél (VII. fejezet) az egyes ötvözeteknél adjuk meg.

a) *Elméleti módszerek*

Lényegük, hogy a modell potenciálon és a szelf-konzisztenciát biztosító Friedel-féle összegszabályon túlmenően más mennyiséget nem használnak fel a fáziseltolódások meghatározásánál.

1. Pszeudoatom-fáziseltolódások

A kérdéssel kapcsolatban *Ziman* [Z, 1] *Harrison* [H, 1] és *Heine* [H, 2] munkáira utalunk. Az alap a Ziman-féle pszeudoatom (ion+árnyékoló töltés)-fogalom. A szabad elektron $U+U_s$ (U: törzs, U_s: árnyékoló potenciál) potenciállal felírt Schrödinger-egyenletét pszeudopotenciál technikával oldják meg. A fáziseltolódások meghatározása a megfelelő transzformációval bevezetett pszeudopotenciálból azért előnyös, mert az egyéb területeken, pl. sávszerkezet-számolásnál bevált pszeudopotenciál alapján a felsorolt mennyiségek (pl. térgradiens, szennyezési ellenállás stb.) elméletileg számolhatók és a kísérleti eredményekkel összehasonlíthatók, továbbá látszólag távoleső fizikai mennyiségek ugyanazon modellre visszavezethetők.

Ami a konkrét számolást illeti, *Meyer* és *mtsai* [M, 3] meghatározták az egyvegyértékű fémek fáziseltolódásait és a fáziseltolódások energia szerinti deriváltjait is az impulzusmomentum (l) és az energia függvényében. Eredményeiket táblázatok tartalmazzák.

A kapott eredményekből könnyen számolható pl. egy vakancia által keltett töltéssűrűség-oszcilláció, hozzájárulás az ellenálláshoz (lásd VIII. fej.), vagy egy el-

tolt (nem köbös szimmetriájú helyen levő mátrixatom hozzájárulása a térgradienshez (lásd V. fejezet).

Az azonos valenciájú szennyezés-mátrix párra a megfelelő fáziseltolódások a pszeudopotenciálok különbsége alapján [D, 4].

$$\eta_l = \eta_{l\,\text{mátrix}} - \eta_{l\,\text{szennyezés}}, \qquad \text{(III.17)}$$

és a fáziseltolódásokat a mátrix Fermi-energiájánál kell venni. (III. 15) összefüggés alapján Dickey és mtsai [D, 4] alkáli-alkáli híg ötvözetek szennyezési ellenállását, *Thornton* és *Young* [T, 2], illetve *Thornton* és mtsai [T, 3] ugyanezen ötvözetek (szilárd és folyékony) Knight-eltolódását értelmezték sikerrel (az egyezés kettes faktoron belül jó!). Kevésbé jó egyezést értek el *nemesfém*-nemesfém híg ötvözetek szennyezési ellenállásának [D, 4], illetve Knight-eltolódásának [T, 2] az értelmezésénél. Az alkalmazás azonos valenciájú *mátrix*-szennyezés párra történt. A siker természetesen a pszeudopotenciál jóságától függ.

2. Blatt-módszer [B, 11]

A fáziseltolódások számítása szabad elektronok derékszögű potenciálvölgyön bekövetkező szóródása alapján történt. A derékszögű potenciálvölgy paramétereinek a megválasztása önkényes. A potenciál kiterjedése az

$$r' = \left(\frac{3\Omega}{4\pi}\right)^{1/3} \cdot \left(1 + \frac{\delta v}{\Omega}\right)^{1/3},$$

($\delta v/\Omega$ a szennyezés-cella relatív térfogatváltozása) összefüggést, a potenciálvölgy mélysége pedig a módosított (III. 4) Friedel-féle összegszabályt elégíti ki. Emlékeztetünk arra, hogy *Beal Monod* és *Kohn* [B, 2] a Friedel-féle összegszabály Blatt-féle módosítását csak hosszúhullámú közelítésben találta igaznak.

Blatt eredetileg négy fáziseltolódást határozott meg, a kapott eredmények alapján jól írható le a szennyezési ellenállás. Ugyanezt a módszert sikerrel alkalmazta *Blandin—Friedel* és *Daniel* [B, 9], [B, 10], [B, 2] a mátrixatomok Knight-eltolódásának az értelmezésénél (Cu, Hg és Na alapú híg ötvözetek). Nem jó az egyezés az azonos valenciájú *mátrix*-szennyezés páron mért kísérleti eredményekkel.

b) *Félempirikus módszerek*

Elméleti összefüggések felhasználásán túlmenően valamilyen mért mennyiség beépítése jellemzi az alábbi módszereket.

1. Kohn—Vosko-módszer [K, 4]

Időrendi sorrendben ez az első félempirikus módszer. A szennyezési ellenállásra felírt (III. 15) összefüggést, a Friedel-féle összegszabályt (III. 2), illetve a mért szennyezési ellenállást és a valenciakülönbség alapján megadható ΔZ értéket használja fel két fáziseltolódás η_0 és η_1 meghatározására, feltéve természetesen azt, hogy az első két fáziseltolódás a domináns.

A módszer hátránya félempirikus jellegén túlmenően az, hogy $\Delta\varrho$ η_l-ben másodrendű, így az egyenletrendszert több fáziseltolódás-pár is kielégítheti. Közülük választani csak a kísérlettel való egyezés alapján lehet.

A „nem egyértelműséget" a többi félempirikus módszer is magával viszi, érdekes módon azonban minden szerző csak a másik dolgozatban veszi észre a hiányosságot (lásd pl. [H, 4]).

Kohn—Vosko az így meghatározott fáziseltolódásokat *Cu*-alapú híg ötvözetek másodrendű kvadrupól effektusának értelmezésére, Griffels és mtsai [G, 2] *Ag*-alapú híg ötvözetek mátrix magjai Knight-eltolódásának értelmezésére használják, elfogadható sikerrel.

A módszer Blatt-korrekcióval (III. 2) helyett (III. 4) összefüggés kiegészített változatát alkalmazzák *Roberts* és mtsai [R, 4], többek között *Cu*—Au híg ötvözeteken a szennyezési ellenállás és a Mössbauer-spektrum izomer eltolódásának az összefüggését vizsgálva. A kapott eredmény a szennyezési ellenállást természetesen definíciószerűen, az izomer eltolódást a normálási faktortól eltekintve írja le. Lényegesnek tartjuk megemlíteni, hogy az izomer eltolódás érzékenyen függ η_0 előjelétől, így a két megoldás közül könnyen választhatunk.

2. Hurd—Gordon-módszer [H, 4]

Tulajdonképpen a Blatt- és Kohn—Vosko-módszerek kombinációjának tekinthető (a szerzők a Blatt-korrekcióval együtt alkalmazták, ami azonban nem szükséges velejárója a módszernek). Tetszés szerinti számú fáziseltolódás meghatározására alkalmas Born-közelítésben, kihasználva a parciális hullámok fáziseltolódásai közti ismert összefüggést (lásd pl. [M, 2] vagy [H, 4]). A konkrét számolásnál $l_{max}=8$-ig mentek el, meghatározva a fáziseltolódásokat és azok energia szerinti deriváltjait.

A derékszögű potenciálvölgy kiterjedését és mélységét úgy határozták meg, hogy a kapott fáziseltolódások a szennyezési ellenállást (III. 15) és a módosított Friedel-féle összegszabályt (III. 4) elégítsék ki.

Előnye, hogy nem két fáziseltolódást határoz meg, továbbá a potenciálvölgy kiterjedésének meghatározását $\Delta\varrho$-ra vezeti vissza (az önkényes Blatt-féle választás helyett), hátrányai ettől eltekintve azonosak a III. a 2. és III. b. 1. módszerekével.

Az eredmények alapján a *Cu* alapú folyékony híg ötvözetekben a mátrix Knight-eltolódását számolják eltérő valenciájú szennyezés esetén; elfogadható az egyezés a termofeszültséggel, összehasonlítás az elektron fajhő-járulékkal, a Hall-állandóval és a szuszceptibilitással.

3. Alfred—Van Ostenburg-módszer [A, 3]

A Hurd—Gordon-módszerhez hasonlóan tetszőleges számú fáziseltolódás meghatározását teszi lehetővé (időben előbbi a Hurd—Gordon-félénél), szintén a Blatt és Kohn—Vosko-féléből származtatható, de eltérő potenciált használ. Tekintettel arra, hogy a magasabb indexű fáziseltolódásokat az origótól nagyobb távolságra levő potenciál határozza meg, egy az elektron elméletben használt nagyobb távolságban ismert $V(r)=\frac{1}{r}\sum_{u=1}^{\infty} C_u \exp\{-uqr\}$ ($C_u > C_{u+1}$, q: árnyékolási állandó) alakú potenciált alkalmaztak.

Felhasználva a fáziseltolódások között Born-közelítésben fennálló összefüggést [A, 3] (3 formula), a Friedel-féle összegszabállyal (III. 2) és a szennyezési ellenállás (III. 15) összefüggésével három egyenlet áll rendelkezésünkre a fáziseltolódások meghatározására. A megoldás ugyanúgy nem egyértelmű, mint a már említett félempirikus módszereknél.

A számolt fáziseltolódások alapján nagyon jó egyezést kaptak a szilárd *Ag* és folyékony *Cu* alapú ötvözetekben a mátrixmagok rezonanciavonaleltolódásának (Knight-eltolódás) értelmezésekor.

4. Titman—Kellington-módszer [T, 1]

A szerzők két fáziseltolódást határoznak meg a módosított Friedel-féle összegszabály (III. 4) és a töltéssűrűség-oszcillációból származó Knight-eltolódás mért értéke alapján. (A megoldás egyértelműségéről itt sem esik szó!). Az eredmények „szép egyezést adnak" a *Li*—Mg szennyezési ellenállásával. A *Li* alapú híg ötvözetek elsőrendű kvadrupól effektusa nem írható le a számolt α-val (Li mátrixra $\alpha = 1{,}5$); α-t paraméternek tekintve csak akkor írható le, ha $2{,}3 \leqq \alpha \leqq 3{,}6$ között változhat. (Talán ezek a számadatok is segítenek a terület „egyezés-nem egyezés értékének" a kialakításában.)

Az eddig ismertetett módszereket nem-átmeneti fém szennyezést tartalmazó híg ötvözetekre alkalmazták. Ami a félempirikus módszereket illeti, további módszerek konstruálhatók a kiindulási mennyiségektől függően. A siker attól függ, hogy az elméleti összefüggés mennyire hű képe a valóságnak. Röviden megemlékezünk a Faber-féle diagramról [F, 7], amely arról ad felvilágosítást, hogy a felhasznált mennyiségek mennyire érzékenyek a fáziseltolódások változására. *Titman* és *Kellington* [T, 1] a Friedel-féle összegszabályt, a szennyezési ellenállást és a Knight-eltolódást elemzi.

c) *Átmeneti fém szennyezések fáziseltolódásai*

Nem-mágneses átmeneti fém szennyezések okozta fáziseltolódások meghatározására eddig egyetlen módszert ismertetnek [B, 3], nem beszélve a „csak rezonanciaszórás"-feltételezés alapján a Friedel-féle összegszabályból triviálisan adódó, vagy az Anderson-modell nem-mágneses határesetében meghatározott elméleti $\eta_2 = \frac{N\pi}{10}$ értékről (III.B.a.).

A *Beal Monod* [B, 3] által kidolgozott módszer lényege: a módosított Friedel-féle összegszabályból (III. 4) a szennyezési ellenállásból (III. 15) és a másodrendű kvadrupól effektus „kiszórási szám"-ából* (lásd kiértékelési módszerek VII. A.) a (III. 11)-formula alapján gépi úton három fáziseltolódást határoz meg. A szerző szerint a Cu—Pd és *Cu*—Pt híg ötvözetekre csak olyan megoldás (η_0, η_1, η_2) elégíti ki a három egyenletből álló egyenletrendszert, amelyik fizikailag a virtuális állapotnak felel meg (domináns η_2); *Cu*—Ni esetén a megoldás nem egyértelmű, csak egyik a virtuálisan kötött állapotnak megfelelő.

Nem túlságosan megnyugtató az aszimptotikus összefüggés *Cu*—Ni-re való alkalmazása, ahol a másodrendű kvadrupól effektus mindössze az első két koordinációs héjra terjed ki. A módszer létjogosultságát egy független mérés értelmezésénél elért sikere bizonyítaná a legjobban.

* A másodrendű kvadrupól effektus „kiszórási száma" és az elektromos térgradiens összefüggése a *Kohn—Vosko* által használt „all-or-nothing" kiértékelési módszerben az önkényesen választott q_{krit} paramétertől függ (VII. A. fejezet).

III. táblázat

Fáziseltolódások meghatározási módszerei*

Jellemző / Módszer	Friedel-féle összegszab.	Blatt-korrekció	Kontakt potenciál	A félempirikus módszer összefüggése: Szenny. ellenáll.	A félempirikus módszer összefüggése: Knight. eltol.	A félempirikus módszer összefüggése: Térgrad.	Fáziseltolódások: η_0	η_1	η_2	η_3	η_4	η_5	A fáziseltol. alapján számolt mennyiség**: Szenny. ellenáll.	Knight-eltol.	Térgrad.	Megjegyzés
Pszeudó atom	+	−	−	−	−	−	+	+	+	+	−	−	+	+	+	
Blatt	+	−	+	−	−	−	+	−	−	+	−	−	−	+	+	
Kohn—Vosko	+	−	−	+	−	−	+	+	−	−	−	−	0	+	+	Nem átmeneti fém-szennyezés
Hurd—Gordon	+	+	+	+	−	−	+	+	+	+	+	+	0	+	+	
Alfred—Van Ostenburg	+	−	+	+	−	−	+	+	+	+	+	−	0	+	+	
Titman—Kellington	+	+	−	−	+	−	+	+	−	−	−	−	+	0	+	
Beal Monod	+	+	−	+	−	+	+	+	+	−	−	−	0	−	+/0	Átmeneti fém-szennyezés

* A táblázat nem tartalmazza a csak rezonanciaszórás-feltételezés alapján meghatározott fáziseltolódásokat.
** A félempirikus módszerben felhasznált mennyiséget 0 jel jelzi. Ebben az oszlopban saját eredményeink is benne vannak; a Beal Monodnái feltüntetett térgradiens saját elsőrendű kvadrupól effektus eredmény.

Ami a *mágneses* virtuális állapotot illeti, a rezonanciaszórás-feltételezés alapján a spinfüggő Friedel-féle összegszabályból [B, 6], [B, 7]

$$Z = \frac{5}{\pi}(\eta_2^{\uparrow} + \eta_2^{\downarrow}), \quad \text{és}$$

a szennyezésen lokalizált mágneses momentumból

$$m = \frac{5\mu_B}{\pi}(\eta_2^{\uparrow} - \eta_2^{\downarrow})$$

határozható meg a két rezonáns fáziseltolódás.

A III. fejezet *összefoglalás*át részben a III. A. részben a III. B. pontok végén megadtuk. A fejezet tartalmazza még a mérhető mennyiségekre vonatkozó elméleti összefüggéseket és a fáziseltolódások meghatározási módszereit, amelyeknek a lényegét a III. táblázatban külön összefoglaltuk.

IV. Irodalmi eredmények és következményeik

A IV. fejezetben felsoroljuk azokat az irodalmi eredményeket, amelyekre szükségünk lesz. A kvadrupóleffektus-mérések alapján megoldatlan kérdésekre, az irodalomban elterjedt, nem mindenben helytálló nézetekre hívjuk fel a figyelmet, és konkrétan megfogalmazzuk a disszertáció célkitűzését. Az irodalmi eredmények csoportosítása: kvadrupól effektus és egyéb. Tekintettel arra, hogy nincs elsőrendű kvadrupóleffektus-mérés réz alapú híg ötvözeteken, így saját eredményeinket sem tudjuk más mérési eredményekkel összehasonlítani, a felsorolt eredmények a közvetett összehasonlítás és a célkitűzés megfogalmazásának az alapjául szolgálnak.

A. *Irodalmi eredmények*

A jelen munka szempontjából szükséges mérési eredményeket a IV. táblázatban foglaltuk össze: közös vonásuk, hogy a III. fejezetben vázolt elmélet alapján értelmezhetők, és a kísérleti adatok közül a legjobb egyezést adják az elmélettel; két csoportra oszthatók: először felsoroljuk a nem kvadrupóleffektus-mérési eredményeket, hivatkozva az értelmezés mikéntjére, majd részletesen ismertetjük a réz alapú híg ötvözetek másodrendű kvadrupóleffektusára vonatkozó méréseket.

a) *Egyéb mérések*

A teljesség igénye nélkül, először az olvadt állapotban levő híg ötvözetek Knight-eltolódás mérési eredményeit idézzük [O, 1], [G, 1]. A mért értékek a IV. táblázatban találhatók. Értelmezésük nem mágneses szennyezésre a (II, 14. a.) formula alapján történt. A formulában előforduló együtthatók (A_l, B_l) a folyadékszerkezetre átlagolt értékek. A Blatt-, ill. Kohn- és Vosko-féle fáziseltolódások alap-

* A Knight-eltolódást általában elfedi a kvadrupól effektus, ezért megfigyelése réz alapú híg ötvözetekben a kvadrupól effektus kiátlagolása esetén, tehát olvadékban lehetséges.

IV. táblázat: Irodalmi mérési eredmények *Cu*-alapú híg ötvözeteken

Menny. / Ötvözet	$\frac{1}{a}\frac{da}{dc}$ [at% $^{-1}$] [P, 2]	$\Delta\varrho$ $\mu\Omega$ cm atom% [L, 2]	Másodrendű kvadrupóleffektus: n_c 4 MHz-en	Másodrendű kvadrupóleffektus: Értelmezés	Knight-eltolódás folyékony állapotban: $-\frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial c}$	Knight-eltolódás folyékony állapotban: Értelmezés	Egyéb: Lokal. mom. [μ_B]
Cu—Zn	0,056	0,32	18 [R, 5]	[R, 5] és [K, 4] közös, Kohn—Vosko-féle fáziseltolódások alapján; (III, 11) formula; 1,25, ill. 0,58 faktor	0,19 [0, 1]	[0, 1] a Kohn—Vosko- és Blatt-féle fázis alapján (III, 14a) formulából a folyadékra vonatkozó állandók [0, 1]-ben adottak	—
Cu—Au	0,15	0,55	44 [R, 5]	[S, 1] (III, 11)+(III, 12) formula $\alpha=23$, $\lambda=-15$	0,07 [0, 1]		—
Cu—Ni	−0,026	1,25	19[A] [R, 6] 28[B] [C, 2]	[B, 3] (III, 11) formula; Beal Monod-fáziseltolódások; all-or-nothing modell; 1,5 faktor	1,15 [0, 1]	[0, 1] (III, 14a) formulából (lásd fenn) és $\eta_2=9\pi/10$ fáziseltol. alapján, *Cu*—Ni-re.	
Cu—Pd	0,091	0,89	38 [R, 6]		—		—
Cu—Pt	0,101	2,1	60 [R, 6]		—		—
Cu—Mn	0,112	2,8—3	114 [L, 3]	[L, 3] (III, 11) és (III, 9) formulák alapján [D, 1] fáziseltolódásaival lásd szöveg III. fejezet.	19,4[D] [G, 1]	[G, 1] (III, 14b) formula, állandók [G, 1]-ben	4,26 +0,15 [G, 1]

A: az ábra és szöveg közötti ellentmondást már említettük;
B: *Chapman* és *Seymour* [C, 2] 3 MHz-en mért eredménye;
C: az elméleti eredményeket a megadott faktorral szorozni kell a kísérletekkel való egyezéshez;
D: ábráról becsült érték.

ján számolt elméleti értékek kisebbek, illetve nagyobbak, mint a mért értékek, jó az egyezés az Alfred—Van Ostenburg-féle fáziseltolódások alapján számoltakkal.

Cu—Mn hígötvözet-olvadékon mért Knight-eltolódás maximális a *Cu—3d* átmeneti fém szennyezés-sorban, értelmezése [G, 1] a (III. 14. b.) formulával leírt spinsűrűség-oszcilláció okozta Knight-eltolódás alapján, felhasználva a szuszceptibilitásmérések eredményeit.

Továbbá a IV. táblázatban megadjuk az általánosan ismert kézikönyvekben található szennyezési ellenállás és szennyezés okozta rácsdeformáció értékét, amire vagy hivatkozunk, vagy felhasználjuk a kiértékelésnél.

Az elméleti és kísérleti értékek összehasonlítására az egyes ötvözeteknél saját eredményeink diszkussziójával párhuzamosan még visszatérünk.

b) *Kvadrupól effektus-mérések*

Amint már említettük, az összefoglalás rövid, az érdeklődő olvasó az eredeti irodalomban megtalálja a részleteket. Külön megemlítjük a kiértékelés módszerét, ugyanis a mért „kiszórási" szám és az elektromos térgradiens közti kapcsolat nem triviális. A másodrendű tartományban alkalmazott kiértékelési módszereket nem itt ismertetjük, hanem az elsőrendű mérések kiértékelésénél, és utalunk arra, hogy az ott használt kiértékelés másodrendben alkalmazott eredetije kinél található meg.

1. Rowland eredményei [R, 5]

A sokszor idézett cikk a nem-átmeneti fém szennyezők, Mg, Zn, Cd, Al, Ga, Jn, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, Ag, Au által keltett, másodrendű kvadrupóleffektusra vonatkozó szisztematikus vizsgálat eredményeit tartalmazza. A mérések 0,5...8 at % második komponenst tartalmazó pormintákon történtek. Hőkezelés hatására a hidegen reszelt pormintákon mért MMR jelintenzitás a hibahatáron belül nem változik. A kvadrupóleffektus erősségének számszerű mutatója az n_c kiszórási szám, a $\log D/D_0 - \log c$ (D/D_0 a tiszta rézre normált centrális komponensjárulék, c szennyezéskoncentráció) görbe iránytangense.

A (III, 1) formulával történő összehasonlítást részben *Kohn—Vosko* [K, 4], részben maga Rowland végezte el. *KV* az all-or-nothing modellt és az általuk meghatározott fáziseltolódásokat használják fel az összehasonlításnál. Rowland egy közelítő jelalaknak és a derivált jel csúcstól csúcsig vett intenzitásának a Kohn—Vosko-féle térgradiens alapján számítógéppel számolt értékét hasonlítja össze a kísérleti értékkel. Rowland szerint a Kohn—Vosko-féle térgradienst 1,1...1,5 faktorral szorozni kell, hogy a kísérlettel egyező eredményt kapjon.

Végeredményül a $q(r) \sim r^{-3}$ függést bizonyítottnak tekinti, jó a koreláció a térgradiens erőssége (kiszórási szám) és a szennyezés-mátrix valenciakülönbség között, ugyanakkor n_c és a rácsdeformáció között nem látszik összefüggés.

2. Sagalyn és mtsai [S, 1] eredményei

Tulajdonképpen Rowland előző pontban említett mérésének újraértékeléséről van szó. Az új gondolat az, hogy a (III, 11) formulával leírt „töltés"-effektushoz a szennyezés okozta rácsdeformációból származó „méret"-effektus ((III, 12)-formula) adódik; ez utóbbi a röntgendiffrakcióval meghatározott $1/a \cdot da/dc$ egységnyi koncentrációra vonatkozó, viszonylagos rácsállandó-változással arányos. Ez a feltevés a szennyezés közvetlen környezetében erősen vitatható [F, 6].

Kiértékelési módszerükben az egy szennyezésre extrapolált kiszórási számot hasonlítják össze a méréssel (elsőrendű kvadrupóleffektus tartományba eső változatát a VII. fejezetben ismertetjük).

A kiértékelés során α-t és λ-t paraméternek tekintik. A legjobb egyezéssel kapott numerikus érték nagyságrendileg eltér az irodalomban található más módon meghatározott λ értékektől. E problémára az V. fejezetben még visszatérünk.

Következtetéseik: a deformáció okozta térgradiens figyelembe vétele jobb egyezésre vezetett a kísérleti és elméleti eredmények között.

A „töltés"- és „méret"-effektus közel azonos nagyságú. A λ érték eltérése a többi irodalmi értéktől részben a vonalkiszélesedés elméleti és kísérleti értékének eltérésével kapcsolatos (a deformált tiszta rézen kapott λ-kat vonalszélesség-mérésekből határozták meg, V. fej.).

További javulást várnak a nem tengelyszimmetrikus térgradiensek figyelembevételétől.

3. Átmeneti fém-szennyezés

Alig van megemlíteni valónk. A *nem mágneses* átmeneti fém-szennyezést tartalmazó Cu alapú híg ötvözetek közül *Rowland* [R, 5] valamint *Rowland* és *Shiotani* [R, 6] (lásd még [B, 3]) határozta meg a másodrendű kvadrupóleffektus kiszórási számait *Cu*—Ni, *Cu*—Pd és *Cu*—Pt híg ötvözeteken, n_c értéke rendre 19; 38; 60. *Rowland* [R, 5] eredeti ábrájáról 24 érték olvasható le *Cu*—Ni-re, a szöveggel ellentétben.

Cu—Ni-re ismeretes még *Chapman* és *Seymour* [C, 2] mérése hőkezelt mintán; a 3 Mc/s-on kapott $n_c = 28 \pm 2$ és 7 Mc/s-on pedig 18 ± 1. A mérés kiértékeletlen. Rowland és Shiotani eredményeit Beal Monod értékelte ki az „all-or-nothing"-modell és az általa meghatározott három fáziseltolódás alapján [B, 3]. A konklúzió domináns *d* rezonancia szórás és a szennyezésen lokalizált 0,82 (*Cu*—Ni), 0,77 (*Cu*—Pd) és 0,99 (*Cu*—Pt) 3*d*, 4*d*, 5*d* lyuk.

Mágneses szennyezőt tartalmazó Cu alapú híg ötvözetek közül csak *Cu*—Mn-on történtek kvadrupóleffektus-mérések, *Matsuo* [M, 1] tesz először kvadrupóleffektusról említést. Eredményeit nem értékeli ki, és kiértékelés esetén is gondot okozna az, hogy hőkezeletlen mintákon mért, továbbá mintái kvadrupóleffektus szempontjából az első- és másodrendű, illetve az átmeneti tartományba esnek (lásd VI. fejezet).

Lumpkin [L, 3] a 0,1...2 at% Mn tartalmú mintákon mért kiszórási számot töltéssűrűség másodrendű kvadrupóleffektus- és spinsűrűség-változásból eredő járulékra bontotta szét, vitathatóan. Az így meghatározott másodrendű kvadrupól kiszórási számok a frekvencia függvényében 4 MHz-ben $n_c = 114$; 8 MHz-en 80; és 12,8 MHz-en 63, anomálisan nagynak tűnnek a Rowland-féle eredményekkel összehasonlítva, az átmeneti fémeket is beleértve. A méréseket *Blandin* és *Caroli* [B, 6], [B, 7] értékeli ki a (III, 9—10)-formulák és a *Daniel* által [D, 1] meghatározott fáziseltolódások alapján, és „kielégítő" egyezést kapnak.

Az irodalomban található [C, 2], [M, 1], [L, 3], továbbá saját nem publikált mérési eredményeink [T, 7] igen nagy szórást mutatnak, ugyanakkor a Lumpkinéval közel azonos koncentrációjú ötvözeteken mért amplitúdók $\log D/D_0 - c$ skálában nem fekszenek egyenesen, szemben Lumpkin mérési eredményeivel (lásd IV. A. b. 1. ábra).

Lumpkin 0,1 at % mintája feltehetően az elsőrendű kvadrupól effektus tartományába esik, így az általa mért effektus első- és másodrendű kvadrupól-spinsűrűség okozta inhomogén Knight-eltolódás és — hőkezeletlen mintákról lévén szó — diszlokációk okozta effektusok keveréke.

Tekintettel arra, hogy az A pontból lényeges információt kell továbbítani, az összefoglalást és annak következményeit külön pontban tárgyaljuk.

B. *Irodalmi eredmények összefoglalása, következmények*

a) *Összefoglalás*

Szisztematikus mérés folyt a nem-átmeneti fém szennyezést tartalmazó híg ötvözeteken a nagyobb koncentráció-tartományban, és a másodrendű kvadrupóleffektust tanulmányozták. A Kohn—Vosko-féle elmélet és fáziseltolódások alapján kapott eredmény alulbecsüli a kísérleti eredményeket, az egyezéshez az elméleti értékeket 1,1...1,5 faktorral szorozni kell. Nagyon hiányosak az átmeneti fémszennyezőkre vonatkozó eredmények. A kísérleti és elméleti eredmények között itt is 1,5 faktor eltérés van. A lényeges numerikus eredményeket azokra az ötvözetekre, amelyeken mi is végeztünk méréseket, a IV. táblázat tartalmazza.

Elsőrendű kvadrupóleffektusra vonatkozó mérési eredmény réz alapú híg ötvözeten egyáltalán nincs.

b) *Következtetések*

A másodrendű kvadrupóleffektusra vonatkozó eredmények úgy terjedtek el az irodalomban, mint „a kvadrupóleffektusra" vonatkozók (lásd pl. *Kittel:* Quantum theory of Solids [K, 2]), amiből a bevitt szennyezés okozta perturbáció hatótávolságára téves következtetéseket vontak le.

Az azonos nagyságú „méret"-effektus miatt a kvadrupóleffektus vizsgálatát nem tekintették a szennyezés okozta töltéssűrűség-oszcilláció szennyezési ellenállással ekvivalens vizsgálati módszerének [G, 3].

Ami az elmélettel történt összehasonlítást illeti, a szennyezés közvetlen környezetében mért eredményeket aszimptotikus formulák alapján értékelték ki, aminek a jogosultsága legalább is bizonyításra szorul.

c) *A disszertáció konkrét célkitűzése*

Kézenfekvő, hogy az elsőrendűen perturbált tartomány vizsgálatát tűzzük ki célul, nemcsak azért, mert nem vizsgálták, hanem mert: a várhatóan hosszabb hatótávolságú effektus (q-val és nem q^2-tel arányos) sokkal több mátrix magot érint, mint a másodrendű, így kevésbé függ φ-től. Az aszimptotikus tartományról ad felvilágosítást, így az aszimptotikus elmélettel való összehasonlítás jogosabb.

Az első- és másodrendű mérés a szennyezéstől két különböző távolságú tartományban való mintavételt jelent, ami azt hiszem egyedülálló lehetőség. Az aszimptotikus viselkedés tisztázása után remélhetőleg mód nyílik a preaszimptotikus viselkedés tisztázására is, azaz a másodrendű kvadrupóleffektus ellentmondásainak a tisztázására.

Valóban híg ötvözetek vizsgálatát teszi lehetővé, szemben a másodrendben perturbált tartománnyal, és így az egy szennyezésre extrapolált kép jogosabb, mint ott.

Ami a szennyezési ellenállással való összehasonlítást illeti, mikrofizikai lényegéből következik az előnye. A töltéssűrűség-oszcilláció jellemzői egyetlen hőmérsékleten történő méréssel meghatározhatók, szemben a szórási hatáskeresztmetszet extrapolációs eljárásával. Így pl. hőmérsékletfüggő szórás (Kondo-probléma, VIII. fejezet) esetén előnyösen használható, nem is beszélve a közvetlen szatellitdetektálás nyújtotta lehetőségekről.

Továbbá célul tűzzük ki a λ empirikus paraméter értékének a meghatározását és a paraméter értelmezését, mert a meglevő bizonytalanság eloszlatása híg ötvözeteken végzett mérés kiértékelése szempontjából kulcskérdés. Ezzel a kérdéssel foglalkozunk az V. fejezetben.

V. Mérés rugalmasan deformált kockatextúrás réz fólián

A fejezetben tárgyalt mérés célja a szennyezéstől nagyobb távolságban fellépő rácsdeformáció kvadrupóleffektusra gyakorolt hatásának független meghatározása a rugalmassági határig megnyújtott kockatexturás réz fólián. Eltérően a többi fejezettől, a kérdés minden részletét itt tárgyaljuk, mert a probléma önmagában is zárt, és amit a fejezetből a híg ötvözetek területére tovább kell vinnünk, az csak egy becslés az effektus várható nagyságáról.

Áttekintjük az irodalomban található λ empirikus paraméterre vonatkozó értékeket; ismertetjük az általunk végzett kísérlet részleteit, majd annak kiértékelését, megadjuk a λ felső határát, majd rámutatunk arra, hogy a λ paraméter helyett fémfizikai szempontból sokkal értelmesebb mennyiségek használhatók.

A. *Irodalmi eredmények*

A másodrendű kvadrupól perturbáció tartományába eső híg ötvözeteken *Bloembergen* [B, 12] $\lambda = 60$ értéket kapott, a kiértékelésnél csak a „méret"-effektust véve figyelembe.

Sagalyn és munkatársai [S, 1] Rowland mérési eredményeit újra kiértékelve $\lambda = -15$, illetve $|\lambda| = 6{,}7$ értékeket kaptak, a „töltés"- és „méret"-effektusok összeadási módjától függően. Véleményünk szerint, ha az effektusok egyáltalán összeadódnak, akkor előjelesen adódnak össze. Ezek voltak a másodrendű tartományba eső mérések.

Az elsőrendű kvadrupól perturbáció tartományában: plasztikusan deformált fóliákon *Faulkner* [F, 1] $\lambda \cong 0{,}4$-et, *Ogurtani és munkatársai* [O, 2] Faulkner mérését újra kiértékelve $\lambda = 0{,}4$-et; *Averbuch és munkatársai* [A, 2] reszelt, hőkezeletlen pormintán $\lambda = 1{,}2$ értéket kapott.

Rugalmasan deformált anizotróp krisztallit orientációjú fóliamintán *Faulkner* [F, 2] felsőhatár becslése $\lambda \cong 7$.

A kapott értékek szórása nagy. Fel kívánjuk hívni a figyelmet arra, hogy a másodrendű tartományban sokkal nagyobb λ-ra van szükség az eredmények értelmezéséhez, mint az elsőrendűen perturbáltban. A látszólagos ellentmondás feloldása valószínűleg az, hogy közvetlenül a szennyezés körül a deformáció lényegesen nagyobb, mint az átlagos [F, 6].

Megjegyezzük még, hogy a kiértékelések során felhasznált pont-ion modellben szükséges összegezést csak az első szomszédokra végezték el.

B. *Saját eredményeink*

A következőkben az elvégzett kísérlettel, a szükséges elméletekkel és a kísérlet kiértékelésével foglalkozunk, kissé részletesebben.

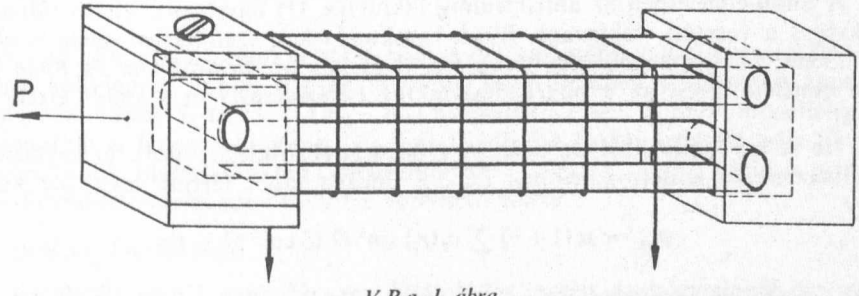
a) *A kísérlet és eredménye*

A deformáció hatását elvileg legegyszerűbben egy irányban rugalmasan megnyújtott egykristályon lehetne tanulmányozni. A fellépő problémák megkerülése érdekében méréseinket a korábban már alkalmazott kockatextúrás réz fólián végeztük el. A megnyúlás $\langle 100 \rangle_{av}$ iránya közelítőleg a krisztallitok $\langle 100 \rangle$ irányával esett egybe, az egyes krisztallitok $\langle 100 \rangle$ irányának eltérése az $\langle 100 \rangle_{av}$ iránytól kisebb, mint 6,5° [B, 5]. Az irányszórást a kiértékelésnél nem vettük figyelembe.

A méréseket 6,5 MHz frekvencián, szobahőmérsékleten végeztük el, a jel/zaj viszony javítása érdekében a fázisérzékeny detektor után analóg integrátor fokozatot [T, 4] alkalmaztunk. A ~50 mg effektív tömegű mintán kapott MMR jel jel/zaj viszonya 50:1. A fóliaminta és a berendezés részleteivel kapcsolatban a korábbi munkáinkra utalunk [T, 5], [T, 6].

A mérőfej konstrukciója a V. B. a-1. ábrán látható. A homogén deformáció biztosítása érdekében csak a fólia két végét rögzítettük, a közbülső fordulási pontban alkalmazott görgőkön a fólia szükség szerint könnyen elmozdulhatott. A fólia keresztmetszete 0,02 mm×8 mm, a teljes keresztmetszet ennek négyszerese, az alkalmazott húzóerő 3,1 kp, a relatív megnyúlás $3{,}8 \cdot 10^{-4}$, ami lágy szalagra vonatkozóan a rugalmas határig történő megnyúlást jelent.

Az MMR spektrum amplitúdója és második momentuma a megnyúlás hatására nem változik. Az amplitúdó méréshibája ~1%, a második momentum méréshibája $\sim \pm 0{,}2\ G^2$.



V.B.a.-1. ábra
Mérőfej és anyagminta a rugalmas deformáció alatt történő MMR méréshez

b) *Térgradiens a rugalmasan deformált köbös fémrácsban*

Homogén deformációt, pontosabban a rezonanciához hozzájáruló magok helyén azonos térgradienst tételezve fel, elsőrendű kvadrupóleffektus fellépte várható. A szatellitek frekvencia-eltolódása (lásd II.1 formula) $I = 3/2$ spin és az állandó mágneses térre merőleges, x irányú tengelyszimmetrikus elektromos térgradiens esetén:

$$\Delta\nu = \pm \frac{eQ}{4h} \varphi_{xx},$$

ahol φ_{xx}-el jelöltük az x irányú, H_0-ra merőleges térgradienst. φ_{xx}-et ponttöltés-közelítésben, a Sholl-elmélet alapján és a fenomenologikus elmélet alapján számoljuk ki.

1. *Ponttöltés-modell*

A deformációban a lineáris tagot megtartva az összefüggés egyszerűen

$$\varphi_{xx} = \lambda' \varepsilon (1+\nu) 3e \sum_i \frac{1}{r_i^3} \sin^2 \Theta_i (5\cos^2 \Theta_i - 1),$$

λ' = empirikus paraméter, r_i: helyvektor, Θ_i, r_i és x által bezárt szög, r_i és Θ_i is a deformálatlan rácsra vonatkoznak, ε az $x \| \langle 100 \rangle_{av}$ irányú relatív megnyúlás, ν Poisson-viszony. Digitális számítógéppel az összegzést elvégezve az első n koordinációs héjra

$$\varphi_{xx} = \lambda' e \left(\frac{2}{a}\right)^3 K^{(n)} \varepsilon (1+\nu)$$

eredményt kaptunk $-K^{(1)} = 2{,}12$; $K^{(2)} = 0{,}62$; $K^{(100)} = 1{,}28$ állandókkal —, ahol a a rácsállandó. Az első koordinációs héjra kapott eredmény megegyezik [F, 1] és [S, 1] eredményével.

2. *A Sholl-elmélet alapján számolt térgradiens*

Az elmélet [S, 5] szerint a magok helyén levő térgradiens a többi iontól származó oszcilláció árnyékolt potenciálok megfelelő deriváltjainak az összege, az egzakt elektronhullámfüggvénynek ismerete nélkül kiszámítható. A potenciál oszcilláció formája a dielektromos függvény $q = 2k_F$-nél fellépő szingularitásának a következménye.

A Sholl-elméletben az antishielding faktor [S, 11] figyelembevételén túlmenően szükséges a vezetési elektronok Bloch-karakterének a számításba vétele is ahhoz, hasonlóan, ahogyan *Kohn* és *Vosko* [K, 4] és később *Beal-Monod* és *Kohn* [B, 2] tette elméletünkben az α növekedési faktor bevezetésével. α számolt értéke 25,5 [K, 4].

Ha az így módosított elméletet az $\langle 100 \rangle$ irányban megnyújtott réz egykristályra alkalmazzuk és a deformációban csak a lineáris tagot tartjuk meg, azt kapjuk, hogy

$$\varphi_{xx} = \alpha \varepsilon (1+\nu) \sum_i v_2(r_i) \sin^2 \Theta_i (5\cos^2 \Theta_i - 1),$$

r_i, Θ_i ismét a deformálatlan rácsra vonatkoznak és

$$v_2(r_i) = \frac{A(2k_F)^2}{(2k_F r_i)^5} \{7(2k_F r_i)^2 \sin(2k_F r_i) + [15 - (2k_F r_i)^2] \cos(2k_F r_i)\}.$$

Az A árnyékolt potenciál amplitúdóját kétféleképpen számoljuk ki:

a) a Sholl által járt úton; feltéve, hogy az árnyékolatlan potenciál $+e$ iontöltésből származó Coulomb-potenciál, akkor $A = 3{,}95 \cdot 10^{-2}$ cgs · töltésegység · cm^{-1};

b) *Beal Monod* és *Kohn* [B, 2] (2,12) összefüggése alapján (ami a fázisfaktortól eltekintve azonos Sholl (3,3) formulájával), felhasználva az irodalomból ismert réz ionokon szórt parciális hullámok fáziseltolódásait [M, 3], [F, 4]

az árnyékolt potenciál amplitúdójára az *a)* pontban megadottól 3%-nál kevesebbel eltérő eredmény adódik. A Beal Monod- és Kohn-féle fázis-eltolódások alapján számolt amplitúdó viszont ~4,5 faktorral eltér, és ez az érték túlságosan kicsinek tűnik.

A kiértékelésnél $A = 3{,}9 \cdot 10^{-2}$ cgs töltésegység $\cdot$ cm^{-1} értékkel számoltunk.

Elvégezve ismét a kijelölt összegezést és $S^{(n)}$-nel jelölve annak $A(2k_F)^2$-tel osztott értékét, a következő eredményt kaptuk*

$$S^{(1)} = 0{,}022\,44; \qquad S^{(1000)} = -0{,}00348$$

3. *Térgradiens-deformációs tenzor*

A szükséges térgradiens a deformációk függvényében könnyen felírható a *Shulman* [S, 7] és *Sagalyn* [S, 1]-féle fenomenologikus elmélet alapján. A kvadrupól kölcsönhatásban szerepet játszó térgradiens-komponensek

$$\varphi_{ij} = (F_{11} - F_{12})\delta_{ij}\left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3}\sum_l \varepsilon_{ll}\right] + 2(1-\delta_{ij})F_{44}\varepsilon_{ij},$$

alakúak, ahol F_{ij}: térgradiens-deformációs tenzor komponensei, ε_{ij}: deformációs tenzorkomponensek, δ_{ij}: Kronechker-delta. Izotrópiát feltéve $F_{44} = \frac{1}{2}(F_{11} - F_{12})$, tehát tovább csökkenthető a független F_{ij} komponensek száma.

Esetünkben azonban szükségtelen a feltételezett izotrópiát kihasználni, mert φ_{xx}-ből a bal oldal második tagja úgyis kiesik. Továbbá az $\varepsilon_{xx} = \varepsilon$, $\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = -\nu\varepsilon$ korábban már alkalmazott jelölésekkel:

$$\varphi_{xx} = \frac{2}{3}(F_{11} - F_{12})\varepsilon(1+\nu),$$

eredmény adódik, ami azonnal mutatja, hogy a deformációtól való függésnek $\varepsilon(1+\nu)$ alakúnak kell lennie, amint azt két korábbi modellünkben ténylegesen kaptuk.

Az irodalomból [F, 1], [S, 1] $(F_{11} - F_{12})$ kifejezhető λ'-vel. A Sholl-modellel való összehasonlítás a fenomenologikus $(F_{11} - F_{12})$ mélyebb fizikai értelmét adja. A vezetési elektronok Bloch-karakterét figyelembe véve λ' és $(F_{11} - F_{12})$ végül is α-ra, a Kohn—Vosko-féle növekedési faktorra vezethető vissza.

c) *A mérések kiértékelése*

A vonalszélességnél nagyobb szatelliteltolódás esetén $\Delta\nu$ közvetlenül megmérhető és így λ'-re, vagy α-ra is könnyen kapható kísérleti érték.

Az MMR jel szélességénél kisebb eltolódásnál a rezonancia jel második momentumának, illetve amplitúdójának a változásából határozható meg $\Delta\nu$ (ill. λ' vagy α) [S, 7] alapján a második momentum dipól-dipól és kvadrupól járulékainak additivitását, az integrális intenzitás deformációval szembeni invarianciáját, és Gauss-jelalakot feltéve

$$\Delta\nu = \left\{\frac{M_2^0}{S}\left[\frac{D_0}{D} - 1\right]\right\}^{1/2},$$

* Az 1. és 2. pontban előforduló összegezés Jánossy A. munkája. A szerző köszönetét fejezi ki érte.

összefüggés adható meg, ahol M_2^0 a deformálatlan rács $\langle 100\rangle \| H_0$ irányban mért második momentuma, D_0, illetve D a derivált jel csúcstól csúcsig mért amplitúdója deformáció előtt és után, S: relatív szatellit-intenzitás.

A közelítőleg 1%-os amplitúdó mérési hibán belül az amplitúdó a deformáció hatására nem változik. Ennek alapján felső határ adható meg a szatellitek frekvencia eltolódására:

$$\Delta\nu \leqq 370 \text{ Hz}.$$

A ponttöltés-modellből az első száz koordinációs héjra történt összegzés alapján

$$\lambda' \leqq 2{,}4$$

érték adódik. λ-val jelölve azt az értéket, amelyet az első szomszédok térgradiens-járulékának a figyelembevételével kapunk (az irodalmi összehasonlítás kedvéért)

$$\lambda \leqq 1{,}5$$

határfeltétel adható meg, jó egyezésben az elsőrendű kvadrupóleffektus tartományában mértekkel.

A módosított Sholl-elmélet alapján számolt értékből (1000 koordinációs héjra összegezve)

$$\alpha \leqq 25$$

határ adódik, ami elfogadható eredménynek tűnik.

Összefoglalva a λ probléma tisztázására egy könnyen értelmezhető kísérletet terveztünk (amelyik mentes az olyan önmagukban is problematikus kérdésektől, mint a diszlokációk deformációs tere és az általuk keltett töltéssűrűség-oszcilláció — Faulkner, Averbuch mérései —) és végeztünk el. A kapott negatív kísérleti eredmény alapján $\lambda \leqq 1{,}5$ határértéket kaptunk, ami feljogosít arra, hogy a deformáció keltette térgradienst mérési eredményeink kiértékelésénél első közelítésben elhanyagoljuk. A Sholl-elmélet alapján értelmeztük a λ empirikus paramétert, és meghatároztuk az α faktor felső határát.

VI. Mérési eredmények híg ötvözeteken

A VI. fejezetben a modell-anyagok kiválasztását, az anyagminták elkészítését és mérési eredményeinket foglaljuk össze. Mérési eredményeink közül azokat adjuk meg, amelyek a szennyezés körüli töltéssűrűség-oszcilláció aszimptotikus viselkedésének megértéséhez szükségesek, illetve az irodalommal való összehasonlítás kedvéért megadjuk a másodrendű tartományban mért adatokat. A fejezet nem tartalmazza azokat a mérési eredményeinket (pl. MMR-spektrumok), amelyeknek az interpretációjával nem foglalkozunk. Így megemlítjük csupán, hogy az elsőrendű kvadrupól perturbáció tartományában (tehát kis koncentrációknál) a második momentum, M_2 (definíció [A, 1]-ben) lineárisan nő a koncentrációval, az $M_2 - c$ egyenesek iránytangense a Zn—Pt sorban hasonló növekedést mutat, mint az elsőrendű kiszórási szám.

A. *Modellanyagok*

Tekintettel arra, hogy a modellanyagok bő elvi választéka áll rendelkezésre, mintáink konkrét kiválasztásánál egy-egy részletprobléma tipikus, lehetőség szerint modellszerű hordozójának a megkeresése volt a szempont, figyelembe véve a metallurgiai és analitikai nehézségeket is.

a) *A modellanyagok kiválasztása*

A vizsgált anyagminták a következők: *Cu*—Zn, *Cu*—Au, *Cu*—Ni, *Cu*—Pd, *Cu*—Pt és *Cu*—Mn.

A kiválasztás indoklása nagyon sok triviális elemet tartalmaz.

Cu—Zn: A+1 többletvalenciával rendelkező Zn^+ szennyezés legjobban megközelíti a szabad elektrongázba merülő $+e$ ponttöltés elvi modelljét. A szennyezés keltette rácsdeformáció kicsi ($1/a \cdot da/dc = 0{,}056$, a: rácsállandó, c: szennyezés koncentráció) a Zn a Cu periódusos rendszerbeli szomszédja, rézben jól oldódik.

Cu—Au: Az Au azonos valenciájú mint a réz, a szennyezés maga körül lényeges rácsdeformációt okoz ($1/a \cdot da/dc = 0{,}15$), ugyanakkor a Pt nemesfém szomszédja. Az Au—Pt pár lényeges információt adhat a virtuális nívón történő rezonanciaszórásról. Az arany Cu-ban jól oldódik.

Cu—Ni, Cu—Pd, Cu—Pt: A szennyezések a 3*d*, 4*d*, 5*d* átmeneti fémeknek ugyanabba az oszlopba tartozó tagjai, a nem mágneses átmeneti fém szennyezők tipikus képviselői a vizsgált hőmérséklettartományban. A Pt—Au párról már szóltunk, ugyanakkor a Pt további kellemes tulajdonságokkal rendelkezik, rézben nagyon jól oldódik, a Pt koncentráció meghatározásánál elért analitikai pontosság a legnagyobb, belső oxidációt a *Cu*—Pt egyáltalán nem mutat [H, 3]. A *Cu*—Ni fontossága annyira közismert, hogy külön, további indoklás nem kell. A *Cu*—Pd vizsgálatát a sor teljessé tétele, valamint a szennyezési ellenállás és a másodrendű kvadrupóleffektus kioltási száma közti, az irodalomban meglevő (lásd [B, 3]) ellentmondás feloldására irányuló törekvés indokolja. A rácsdeformációk Ni-től Pt-ig a következők: −0,026, 0,091, 0,101.

Cu—Mn: A legtöbbet vizsgált a *Cu*—3*d* átmeneti fém híg ötvözetek közül. A magasabb ($T \geqq 0{,}01$ K°) hőmérsékletek tartományában a lokalizált momentumot hordozó híg ötvözet klasszikus modellje. Ezért választottuk a töltéssűrűség-oszcilláció méréshez is első modellanyagul. A fellépő kellemetlen metallurgiai problémát, a belső oxidációt [H, 3] igyekeztünk megelőzni. A Mn egyébként jól oldódik rézben. Az általa keltett rácsdeformáció: 0,112.

b) *Az anyagminták készítése és jellemzőik*

A disszertációban közölt méréseket 15...20 μ vastagságú, hőkezelt fóliákból összerakott mintákon végeztük (részletes leírás [T, 6]).

A minták vagy 99,998 at% (American Smelting and Refining Company) vagy 99,999 at% (Johnson—Matthey) tisztaságú rézből indukciós olvasztással készültek. A „master" ötvözet homogenitásának ellenőrzése metallográfiai módszerrel történt. A második komponensül használt fémek tisztasága a gyári katalógus adatai szerint a következők: Zn: 99,95, Au: 99,9, Ni: J—M spektrál, Pd: 99,9%, Pt: J—M, 99,99%, Mn: 99,995 at%, lehetőség szerint minimális ferromágneses szennyezéssel. A „mas-

ter" ötvözet megfelelő hígítása után az öntecseket hidegen hengereltük és általában ~50% deformáció után a végső hőkezelés atmoszférájával azonos atmoszférában (250...300 C°, 2 óra) kilágyítottuk, izotróp krisztallitorientáció elérése érdekében. Minden hengerlései és vágási művelet után a rákerült ferromágneses szennyezést maratással eltávolították a felületről. Az utolsó hengerlés után ellenőrző MMR-mérés, majd a végső hőkezelés következett. A hőkezelés paraméterei a minták egyéb jellemzőivel együtt a VI.A.b.-I táblázatban találhatók.

A táblázatban közöltekhez az alábbi hozzáfűznivalónk van: *Cu*—Zn híg ötvözet készítésénél a védőgáz használatával a Zn párolgás megakadályozása, a hidrogén hozzáadásával pedig a felületi és esetleges belső oxidáció megelőzése volt a cél.

Cu—Mn ötvözetnél a rövid hőkezelési idővel és a viszonylag alacsonyabb hőmérséklettel egyrészt a *Howling* [H, 3] által vizsgált belső oxidációtól, másrészt a diszlokációtól kívántunk megszabadulni.

A második *Cu*—Pt sorozat (VI. B. a. 2.) mintái extrém gonddal készültek, 99,9998 atom% tisztaságú Koch—Light rézből (katalógusadat!), a korábbi mintákon szerzett tapasztalatok felhasználásával.

B. *Mérési eredmények*

A híg ötvözeteken kapott konkrét mérési eredményeinket nem-átmeneti (b) és átmeneti (c) fém-szennyezést tartalmazó ötvözetek szerint csoportosítjuk. Függetlenül e csoportosítástól, azonban először (a) három mérési szempontból lényeges momentumra kívánjuk felhívni a figyelmet. Tehát az a) alpontba sorolt ötvözetek „személytelenek", kiválasztásuk célszerűségi alapon történt (*Cu*—Pt az intenzitás-koncentráció összefüggés nagypontosságú meghatározásához) vagy pedig a kérdés felmerülésekor éppen sorrakerülő ötvözetet használtuk a részletkérdés demonstrálására.

A mérési eredmények — a fóliák textúrás szerkezete miatt — néhány százalékos anizotrópiát mutattak, a közölt eredmények a különböző kristálytani irányokban mért adatok átlagai.

Referencia-mintának tiszta rézmintát (99,999 at% tisztaságú Johnson—Matthey), markerjelnek az ötvözettel együtt behelyezett Al fóliákon detektált ^{27}Al-jelet használtunk. Minden ötvözetnél ugyanazt az Al-mintát használva és a ^{63}Cu és ^{27}Al spektrumot együtt felvéve a normális mintacsere nélkül elvégezhető, ami rendkívül fontos, így a csúcstól csúcsig mért amplitúdók mérési pontossága jobb, mint 1%. Amplitúdómérési eredményeink tiszta rézre vannak normálva.

Minden mintán végeztünk mérést a fóliák hideghengerlése után is. A deformált mintákban meglevő diszlokáció-sűrűség lényegesen módosítja a spektrumot, csökkenti az amplitúdót és a ponthibánál lényegesen nagyobb második momentum járulékot ad. A tájékozódni kívánó olvasó figyelmét a saját *Al*—Ta híg ötvözeten végzett mérésünkre hívjuk fel [T, 8]. A disszertációban összefoglalt vizsgálatoknál inkább megszabadulni kívántunk a diszlokációktól, mintsem az elektronstruktúrára gyakorolt hatásukat vizsgálat tárgyává tenni. A nem közölt eredmények az *Al*—Ta-on bemutatottakhoz hasonlóan arra hívták fel a figyelmet, hogy a szennyezés okozta első rendű kvadrupóleffektus hőkezeletlen mintákon nem vizsgálható.

VI. A. B.-I táblázat: Réz alapú híg ötvözetminták technológiai jellemzői

Jell. / Ötvözet	Alap anyag	Minták második komponens tartalma atom %-ba	Analízis	A véghőkezelés jellemzői		
				Atm.	Hőm.	Idő/óra
Cu Ref. minta	99,999 at% Johnson—Matthey	—	Katalógus	Nagyvákuum	600 C°	6
Cu-Zn	99,998 at% ASRC	0,031 ± 0,002; 0,102 ± 0,005; 0,214 ± 0,009; 3,37 ± 0,2; 12,54 ± 0,2	Spektrofotometria klasszikus	80 % Argon + 20 % Hidrogén	600 C°	6
Cu-Au	99,998 at% ASRC	0,014 ± 0,001; 0,036 ± 0,002; 0,14 ± 0,01 1,44 ± 0,07; 4,69 ± 0,07	Spektrofotometria klasszikus	Nagy-vákuum	500 C°	5
Cu-Ni	99,988 at% ASRC	0,03 ± 0,005; 0,12 ± 0,01 0,39 ± 0,02; 6,03 ± 0,05; 12,05 ± 0,05	Spektrofotometria klasszikus	Nagy-vákuum	500 C°	5
Cu-Pd	99,998 at% ASRC	0,066 ± 1,5 %; 0,185 ± 0,5 %; 0,548 = 0,5 % 1,15 ± 1 %; 2,19 ± 1 %; 6,46 ± 1 %	Spektrofotometria	Nagy-vákuum	500 C°	5
Cu-Pt	99,998 at% ASRC	0,010 ± 0,001; 0,036 ± 0,002; 0,081 ± 0,005; 1,0 ± 0,1; 4,4 ± 1	Spektrofotometria	Nagy-vákuum	500 C°	5
Cu-Pt második sorozat	99,9998 at% Koch—Light	0,0055 ± 0,0003; 0,008 ± 0,001 0,012 ± 0,001; 0,017 ± 0,001 0,046 ± 0,003	Spektrofotometria	Nagy-vákuum	500 C°	5
Cu-Mn	99,998 at% ASRC	0,0052 ± 2 %; 0,0142 ± 2 % 0,027 ± 2 %; 0,046 ± 2 %; 0,104 ± 2 %; 0,53 ± 10 %; 2,3 ± 0,1	Spektrofotometria klasszikus	80 % Argon + 20 % Hidrogén	400 C°	1

a) *Három tipikus mérési eredmény*

1. Az első- és másodrendű tartomány

A másodrendű tartományban a Rowland által használt amplitúdómérés hígabb ötvözetekre való kiterjesztése alapján nem választható szét a domináns első- és másodrendű tartomány (azért használtuk a domináns megkülönböztetést, mert a másodrendű perturbáció minden ötvözetben jelen van, legfeljebb elhanyagolható), ugyanis a log $D/D_0 - c$ görbe semmiféle törést nem mutat, ezért meghatároztuk az MMR-jelszélesség jellemzőit is, amelyek alapján a két tartomány világosan különválasztható. A VI.B.a.1.-1 ábrán a *Cu*—Pt ötvözeten kapott eredményeket tüntettük fel. A második momentum is a szélesség változásának megfelelően diszkontinuitást mutat.

2. A $D = D_0(1-c)^{n_1}$ összefüggés

A kísérletek által a másodrendű tartományban a hibahatáron belül bizonyított, mégis kritizált [A, 1] $D = D_0(1-c)^n$ összefüggés elsőrendű kvadrupól perturbációtartományban való érvényességének bizonyítására különös gondot fordítottunk. A Pt meghatározás nagy fontossága, a belső oxidáció mentesség [H, 3], és jó oldhatóság alapján a *Cu*—Pt ötvözet látszott legalkalmasabbnak. Az ötvözetekhez szupertisztaságú rezet használtunk, a Koch—Light gyártmányú réz tisztasága 99,9998 at% volt. A minták elkészítése különös gonddal történt.

A homogén híg ötvözet kialakulását metallográfiai vizsgálatok eredményei bizonyítják. A kapott eredmény a korábbival együtt a VI.B.a.2.-1 ábrán látható.

Az ordinátaértékek mintegy száz spektrumra átlagolt értékek, az eredmények a kísérleti hibahatáron belül kitűnően bizonyítják a $D = D_0(1-c)^{n_1}$, összefüggés érvényességét.

3. Az átmeneti tartomány

Cu—Pd ötvözeteink összetételét úgy választottuk meg, hogy egy ötvözet az átmeneti tartományba is kerüljön. Az amplitúdómérések eredményei a VI.B.a.3.-1 ábrán láthatók.

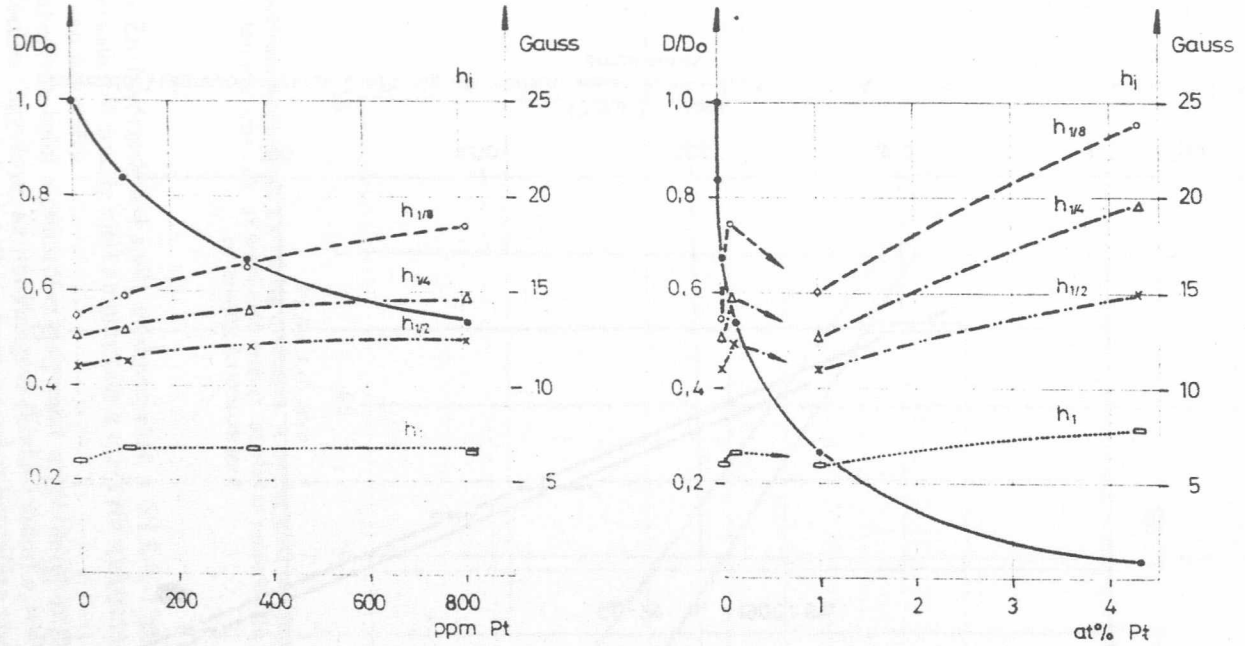
Az átmeneti tartományban (tehát ott, ahol mindkét perturbációt figyelembe kell venni) az intenzitás a megfelelően súlyozott kioltási szám lineárkombinációval (Brettell—Heeger [B, 3])

$$n = 0{,}6n_1 + 0{,}4n_c\text{-vel}$$

számolható. Lényegesen fontosabb ennél, hogy a nem megfelelő összetételű ötvözet a csak elsőrendűnek tekintett tartományban csökkenti, a csak másodrendűnek tekintett tartományban pedig növeli a tényleges kioltási számot. A csúcstól csúcsig mért amplitúdó kis koncentrációknál frekvenciafüggetlen, a nagyobb második komponenstartalomnál fordítva arányos a frekvenciával, a másodrendű kvadrupól perturbációnak megfelelően.

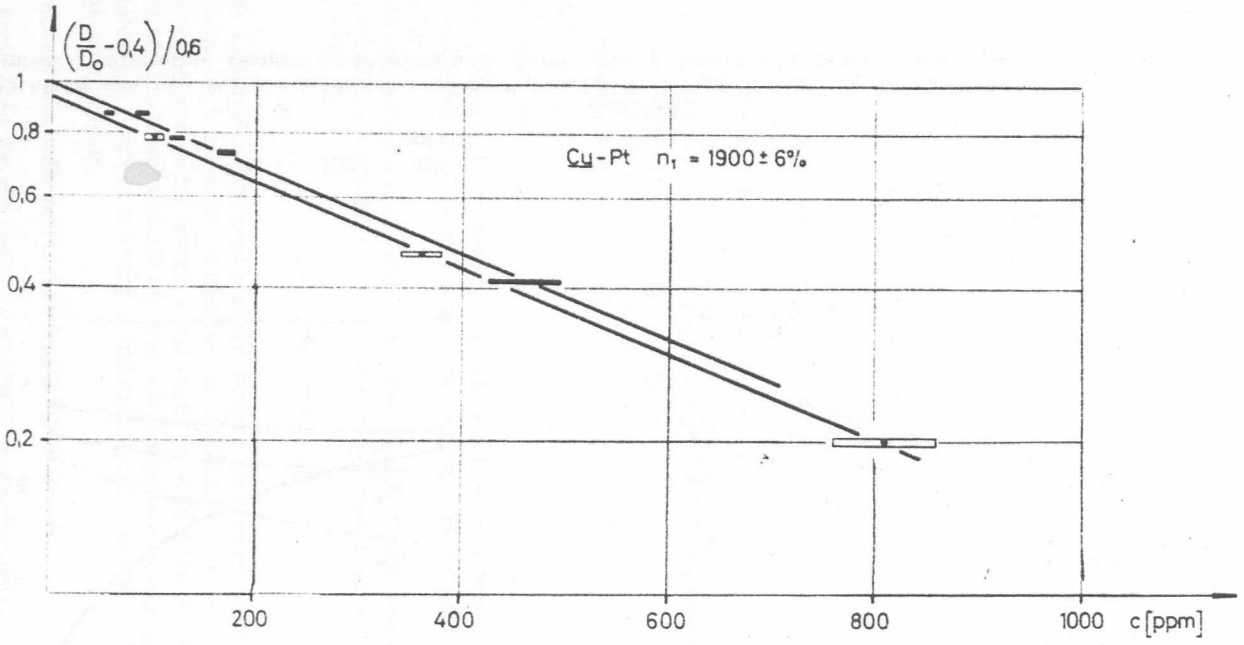
b) *Nem átmeneti fém szennyezést tartalmazó híg ötvözetek*

A bevezető után figyelmünket az elsőrendű perturbáció tartományára kívánjuk fordítani és a *Cu*—Zn és *Cu*—Au híg ötvözeteken kapott eredményeket mutatjuk be. A modell-anyagok kiválasztásáról már szó esett.



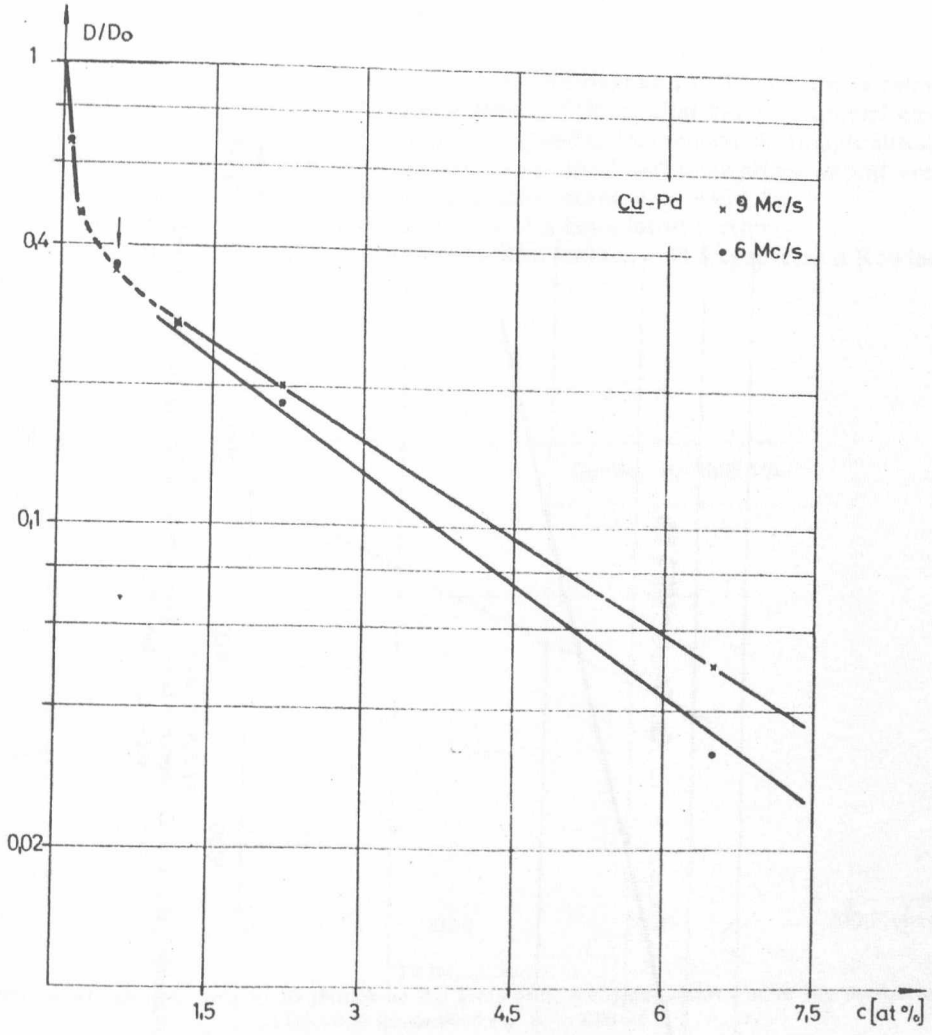
VI.B.a.1.-1. ábra

Az MMR spektrum első és másodrendű kvadrupól effektusa *Cu*-Pt híg ötvözetben. Az ábra első része az elsőrendű perturbáció tartományát kinagyítva szemlélteti (*a* h_i mennyiségek a derivált jel különböző magasságban mért szélességei)



VI.B.a.2.-1. ábra

Elsőrendű kvadrupól effektus *Cu*-Pt híg ötvözetben. ▬: Koch—Light, ▭: ASRC réz alapú híg ötvözetekben kapott eredmények



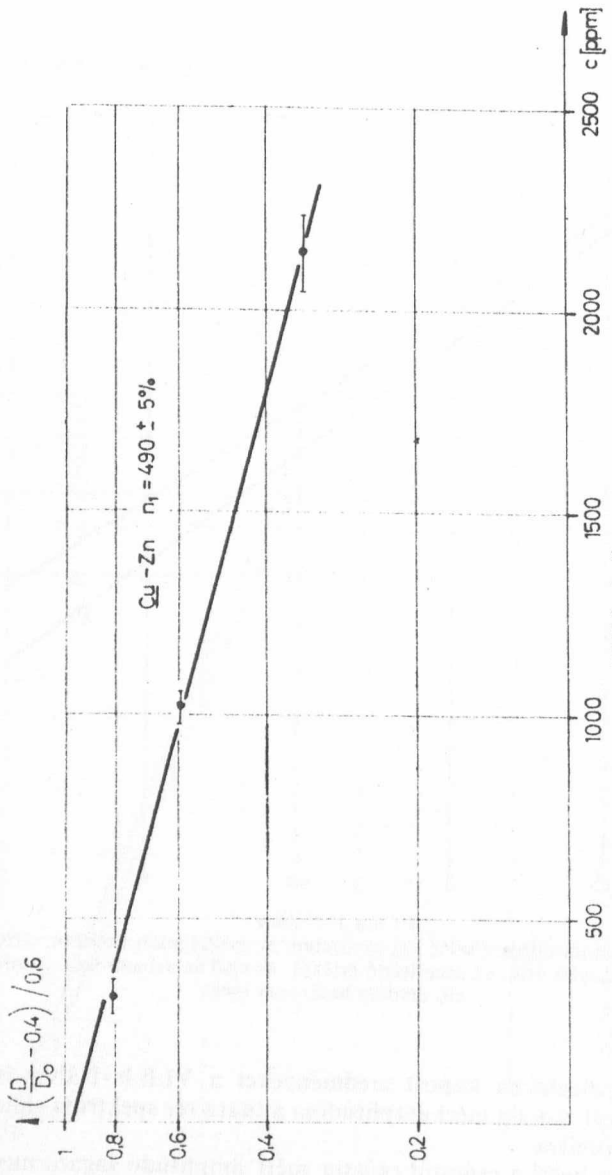
VI.B.a.3.-1. ábra

Az MMR spektrum amplitúdója *Cu*-Pd híg ötvözeten. A nyíllal jelölt ponthoz tartozó híg ötvözet az „átmeneti" tartományba esik, az amplitúdó értékét az első és másodrendű kvadrupól perturbáció eredője határozza meg

A *Cu*—Zn ötvözeteken kapott eredményeket a VI.B.b.-1 ábra foglalja össze. A deriváltjel csúcstól csúcsig mért amplitúdója a tiszta réz spektrum elméleti szatellitjárulékára van normálva.

A hibahatáron belül a csúcstól csúcsig mért amplitúdó logaritmusa a koncentrációnak lineáris függvénye, az iránytangens (kioltási szám) $n_1 = 490 \pm 5\%$.

A szélességek a VI.B.a.1-1 ábrán bemutatotthoz hasonlóan viselkednek, a csúcstól csúcsig mért szélesség gyakorlatilag nem változik.



VI.B.b.-1. ábra

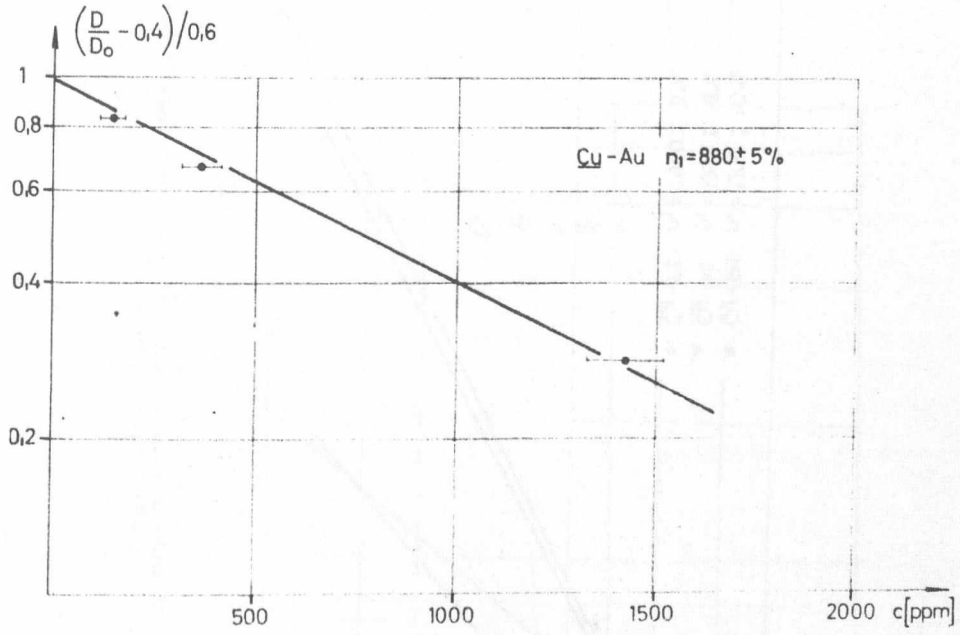
^{63}Cu MMR szatellit amplitúdó járulék a Zn koncentráció függvényében *Cu*-Zn hig ötvözeten. Elsőrendű kiszórási szám $n_1 = 490 \pm 5\%$

A másodrendű kvadrupól perturbáció tartományában (3...12 at% Zn tartalomnál) kapott kioltási szám $n_c = 17$, tehát a *Rowland* [R, 5] által kapott számmal egyezik meg, az eltérés az általunk használt magasabb frekvenciának tulajdonítható.

A *Cu*—Au ötvözeteken az elsőrendű perturbáció tartományában kapott eredmények a VI.B.b.-2 ábrán láthatók. A kioltási szám $n_1 = 840 \pm 5\%$.

A szélességek hasonlóan viselkednek, mint a bemutatott esetben.

A centrális komponensre vonatkozó kioltási szám $n_c = 44$ megegyezik a Rowland által publikálttal.



VI.B.b.-2. ábra

^{63}Cu MMR szatellit amplitúdó járulék az Au koncentráció függvényében *Cu*-Au híg ötvözetben. Elsőrendű kiszórási szám, $n_1 = 880 \pm 5\%$

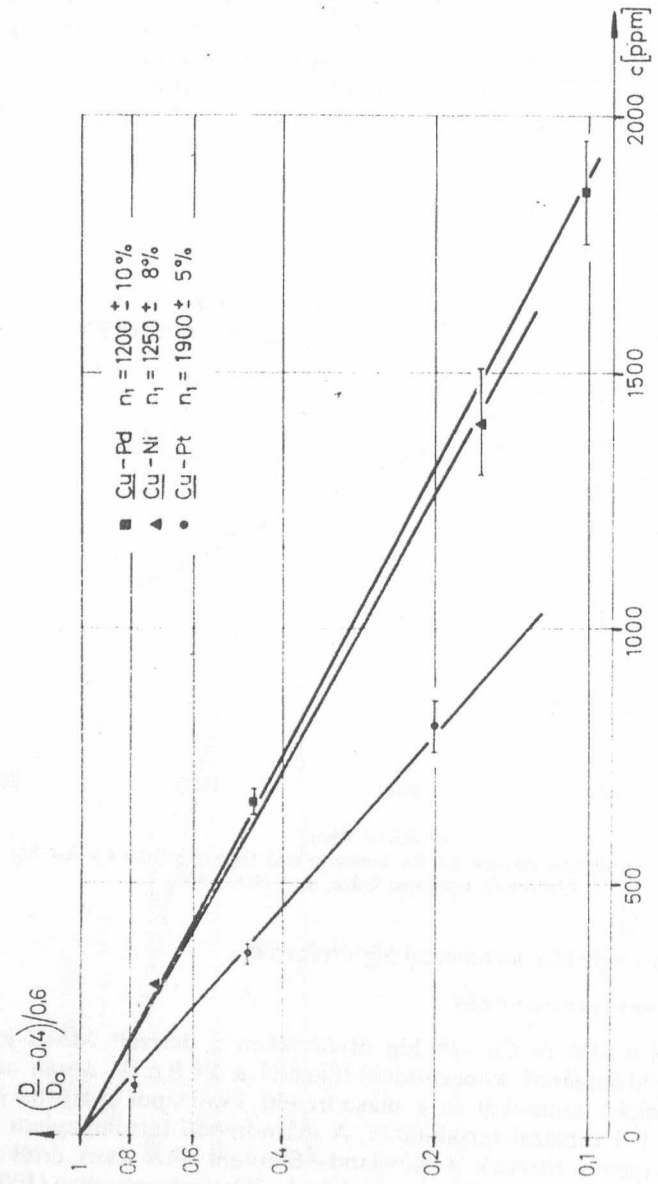
c) *Átmeneti fém szennyezést tartalmazó híg ötvözetek*

1. Nem mágneses szennyezés

A *Cu*—Ni, *Cu*—Pd és *Cu*—Pt híg ötvözeteken a derivált MMR-jel csúcstól csúcsig mért amplitúdójának koncentráció-függését a VI.B.c.1-1 ábrán adtuk meg. Az elsőrendű kioltási számokat és a másodrendű kvadrupól perturbáció kioltási számait a III.B.c.1.-I táblázat tartalmazza. A másodrendű tartományban mért kioltási számok lényegesen eltérnek a Rowland—Shiotani által mért értékektől.

Az MMR-spektrum jellemzői a vizsgált hőmérséklettartományban (100...300 K°) hőmérsékletfüggést egyáltalán nem, mágneses tértől való függést csak a másodrendű kvadrupól perturbáció tartományában mutattak, az elméletnek megfelelően.

A *Cu*—Ni ötvözeteken végzett mérések viszonylagosan nagyobb mérési hibája az analízis bizonytalanságából származik.

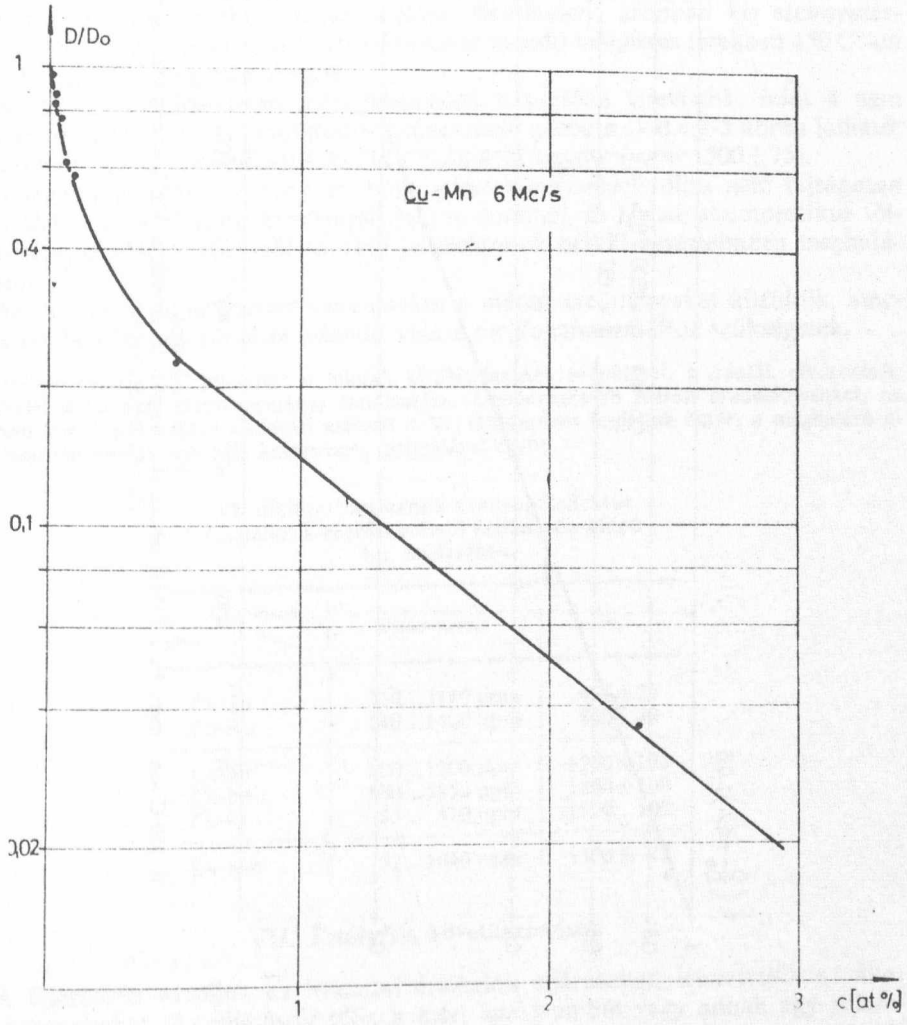


VI.B.c.1.-1. ábra

^{63}Cu MMR szatellit amplitúdó járulék a második komponens koncentráció függvényében *Cu*-Ni; *Cu*-Pd és *Cu*-Pt hig ötvözetekben

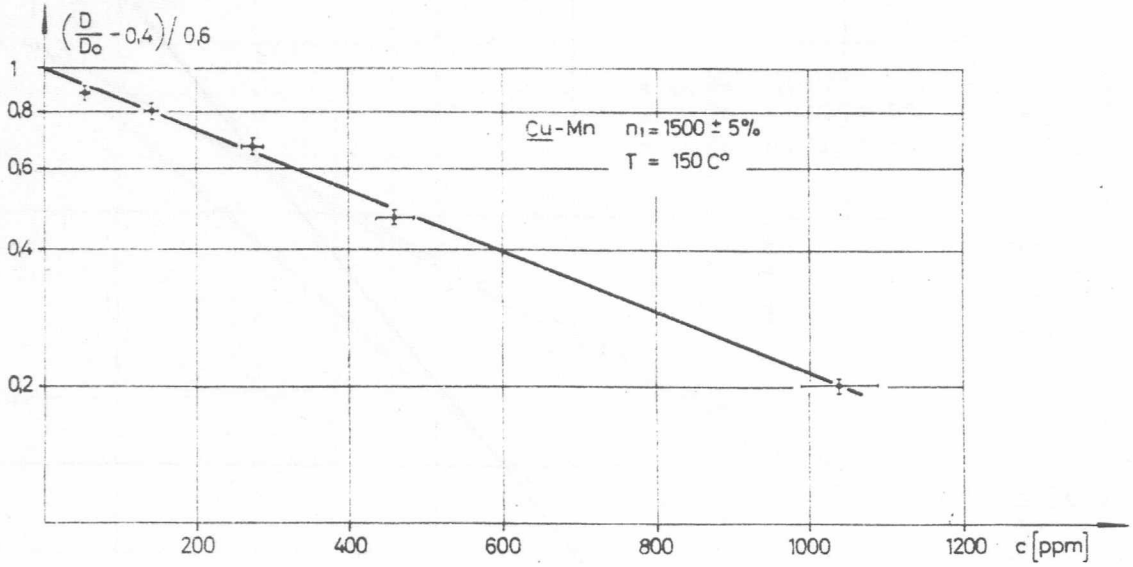
III.B.c.1.-I. táblázat ^{63}Cu MMR spektrum jellemzői *Cu*-Ni, *Cu*-Pd és *Cu*-Pt híg ötvözetekben

Ötv. \ Menny.	n_1	n_c
Cu-Ni	1250 ± 10 %	24
Cu-Pd	1200 ± 8 %	33
Cu-Pt	1900 ± 5 %	44



VI.B.c.2.-1. ábra

^{63}Cu MMR jel amplitúdó a Mn koncentráció függvényében *Cu*-Mn híg ötvözetben 6 Mc/s frekvencián szobahőmérsékleten



VI.B.c.2.-2. ábra
A 150 C°-on mért ^{63}Cu MMR jel szatellit amplitúdó járulék a Mn koncentráció függvényében *Cu*-Mn híg ötvözetben

2. Mágneses szennyezés

A *Cu*—Mn híg ötvözeteken végzett méréseink eredményei lényegesen eltérnek az összes többi ötvözeten végzett mérésekétől; ezekhez csak annyiban hasonlítanak, hogy a koncentráció függvényében mért, csúcstól csúcsig vett amplitúdó az elején meredekebben változik, mint nagyobb koncentrációknál (III.B.c.2-1 ábra).

Ismeretesek a *Cu*—Mn ötvözeten végzett jelszélesség-H/T mérések, melyekből a lokalizált momentum keltette spinsűrűség-oszcillációra következtettek. Tekintettel arra, hogy a jelszélességek csak kis mértékben függenek a ponthiba okozta töltéssűrűség-oszcillációtól (lásd VI.B.a.1.-1 ábra), a töltéssűrűség-oszcilláció mérését itt is amplitúdómérésre volt célszerű visszavezetni. A csúcstól csúcsig mért amplitúdó növekvő H/T-vel csökken, a jelszélességgel ellentétesen; azonban kis szennyezéskoncentrációnál (0...1000 ppm Mn) 10.000 Oe-ig terjedő mágneses terekben 150 C°-on és afölött H/T-től függetlenné válik.

A 150 C° hőmérsékleten mért amplitúdó hasonlóan viselkedik, mint a nem mágneses ötvözeteken. Az amplitúdó-koncentráció görbe a II.B.c.2-2 ábrán látható, az elsőrendű kvadrupól-effektus *kioltási* számával együtt ($n_1 = 1500 \pm 75$).

A leglényegesebb eredmény az, hogy adott hőmérséklet fölött nem túlságosan magas térben az elsőrendű kvadrupóleffektus dominál, és így az aszimptotikus töltéssűrűség-oszcilláció jellemzői további feltételezések nélkül egyértelműen meghatározhatók.

Az ötvözetre vonatkozóan csak azokat a mérési eredményeket közöltük, amelyek a címben foglalt kérdésre adandó válasz megfogalmazásához szükségesek.

Összefoglalva a VI. fejezetet: a minták kiválasztásának indoklását, a minták elkészítését, összetételét és mérési eredményeinket tartalmazza. Leglényegesebb mérési eredményeinket, az elsőrendű kvadrupóleffektus kiszórási számait a VI. táblázatban foglaltuk össze, a meghatározásához használt minták második komponens tartalmával együtt.

VI. táblázat: elsőrendű kvadrupóleffektus (szatellit) kiszórási számai néhány *Cu*-alapú híg ötvözetben

Ötv. \ Menny.	Koncentráció	n_1
Cu-Zn	310...2140 ppm	490±25
Cu-Au	140...1400 ppm	840±40
Cu-Ni	300...1200 ppm	1250±125
Cu-Pd	660...1850 ppm	1200±100
Cu-Pt	55... 810 ppm	1900...100
Cu-Mn	52...1040 ppm	1500± 75

VII. Értékelés, következtetések

A fejezetben vázoljuk az irodalmi értékelési eljárásokat, ismertetjük az általunk használtakat. Az eljárások célja a mért spektrumból vagy annak egy jellemzőjéből a térgradiens, illetve a töltéssűrűség-oszcilláció jellemzőinek a meghatározása.

Értékeljük mérési eredményeinket, összevetjük az irodalomban található egyéb fizikai mennyiségek mérése alapján levont következtetésekkel, továbbá értékeljük eddigi eredményeinket, nem tévesztve szem elől, hogy pillanatnyilag nagyon kevés kísérleti adat áll rendelkezésre. Végül eredményeink egy gyakorlati következményére hívjuk fel a figyelmet.

A. *Értékelési módszerek*

Az értékelés során feltételezzük, hogy a térgradiens, illetve töltéssűrűség-oszcilláció az egyszerű Friedel-féle oszcillációval írható le.

Első közelítésben (ugyanis annak tekintjük jelenlegi értékelésünket) nem vesszük figyelembe:

α a Sagalyn-féle méreteffektust, mert közvetlen mérésünk szerint $\lambda \leqq 1{,}5$, és így a térgradiens egy tizede a Sagalyn és munkatársai által meghatározottnak, és közelítőleg 10%-a a Friedel-oszcillációból származónak;

β a Beal Monod-, Kohn-féle, eltolt mátrixatomokon való elektronszórást, mindkét elhanyagolás a *Cu*—Au ötvözet esetében okozza a legnagyobb hibát;

γ továbbá a III. A. b. pontban említett elméleti finomításokat.

Mindezek ellenére úgy gondoljuk, hogy az értékelés kevesebb hibát okoz az aszimptotikust jobban megközelítő, elsőrendben perturbált tartományban, mint a másodrendűben. Nem szabad azonban megfeledkezni arról, hogy az egyszerű értékelés nagyon sok elhanyagolásra épül és az említett jelenségek kvantitatív figyelembevétele — egyes esetekben az elméleti eredmények megszületése után — elengedhetetlen egy pontosabb értékelésben.

A töltéssűrűség-oszcilláció, azaz a térgradiens ismeretében, elsőrendű kvadrupól perturbációt feltételezve az MMR-spektrum elvileg meghatározható [R, 5]; adott szennyezéskoncentrációnál minden lehetséges mátrix — szennyezés konfigurációra meghatározva a járulékot, az eredő spektrum a konfiguráció előfordulási valószínűségével súlyozott komponensek összege. Gyakorlatilag ez a számolás keresztülvihetetlen, ezért a spektrumszámolásban közelítéseket alkalmaznak. Rowland a lehetséges konfigurációkat két alaptípusba sorolta. Az I. típusban a térgradiens tengelyszimmetrikus (jellemzője q), és egyetlen szennyezés hozza létre. A II. típusú konfigurációban a térgradiens alacsonyabb szimmetriájú (jellemzői q és η), és több szennyezés együttes hatásának az eredménye. A nem tengelyszimmetrikus térgradiens MMR-spektrumra gyakorolt hatását részletesen tárgyalja Sztark és Sparo [S, 10]. A gyakorlatban a II. típusú konfigurációk spektrumjárulékát egyszerű négyszög alakú eloszlással helyettesítik.

Az értékelés legegyszerűbb módja a kísérleti és elméleti MMR-spektrum összehasonlítása helyett azok egyik, csak a kvadrupóleffektustól függő paraméterének (ha van ilyen!) az összehasonlítása. A kísérleti hibahatáron belül ilyen paraméternek tekinthető a derivált MMR-spektrum csúcstól csúcsig mért amplitúdójának koncentrációfüggéséből meghatározható iránytangens vagy „kiszórási szám".

(A teljes spektrum összehasonlítása a gyakorlatban kivihetetlen, mert a háttér (zaj) miatt a spektrum egy része áll csak rendelkezésre.)

A „kiszórási szám" lineáris közelítésben egy szennyezésre vonatkozó azon mátrixmagok száma, amelyek nem adnak járulékot a derivált jel csúcstól csúcsig mért amplitúdójához. Általában a $D = D_0(1-c)^n$ összefüggéssel definiálhatjuk (D az ötvözeten, D_0 a tiszta mátrixon mért amplitúdó, c koncentráció), az összefüggés em-

pirikus és ettől eltérő viselkedést még senki sem tapasztalt, a bekezdés lineáris közelítése az összefüggés soralakban felírt alakjának első tagja, kis n és kis koncentráció esetén igaz.

Feltételezésünk szerint a több mint egy szennyezés által perturbált magok MMR-spektrumra gyakorolt hatása viszonylag kis szennyezés-koncentrációk esetén, tehát az elsőrendű tartományban elhanyagolható, ami természetesen elvben végtelen hígítás esetén igaz, gyakorlatban annál jobb közelítés, minél kisebb a koncentráció és a kiszórási szám (azaz a töltéssűrűség-oszcilláció amplitúdója).

Végtelen hígítás esetén két értékelési eljárást használtunk és ismertetünk az $n_1 \leftrightarrow q$ hozzárendelés meghatározására.

a) *All-or-nothing modell* [K, 4]

A modell szerint egyes magok teljes mértékben, mások egyáltalán nem járulnak hozzá a csúcstól csúcsig mért amplitúdóhoz; pontosabban a (relatív egységekben mért) q_r térgradienst érző atommag (mátrix) „kiszórási számhoz" való hozzájárulásának a mértéke $w(q_r) \equiv 0$ ha $q_r < q_{krit.r}$ és $w(q_r) \equiv 1$, ha $q_r \geqq q_{krit.r}$. Az eljárás egyszerű; össze kell adnunk azoknak a mátrixmagoknak a számát, amelyek $q_{krit.r}$-nél nagyobb térgradienst éreznek, és megkapjuk a kiszórási számot. Az eredmény láthatóan az önkényesen választott $q_{krit.r}$-től függ, a választás helyességét csak több ötvözeten kapott azonos eredmény igazolhatja.

A konkrét értékeléshez $I = 3/2$ spinű és lapcentrált köbös rácsra számítógéppel

$$n_1 = n_1 \left\{ \frac{8\pi}{3} \alpha \frac{A}{a_0^3} q_{krit}^{-1}, \varphi \right\}$$

függvénytáblázatot készítettünk a térgradiens-jellemzők A, α, φ és n_1 közti összefüggés meghatározásához.

b) *Sagalyn és mtsai* [S, 1] *módszere*

Az önkényes q_{krit} paramétertől megszabadulhatunk, ha a reális fizikai képből kiindulva, Sagalyn és munkatársai által a másodrendű kvadrupól perturbáció tartományában alkalmazott módszert az elsőrendű tartományba ültetjük át.

Figyelembe véve a kvadrupól kölcsönhatás szögfüggését és az MMR-spektrum dipól-dipól kiszélesedését, a q_r a dimenziótlan egységekben mért térgradienst érző atommag hozzájárulása a kiszórási számhoz.

$$w(q_r) = 1 - \int_0^\infty p_{q_r}(\nu) f(\nu - \nu_0)\, d\nu,$$

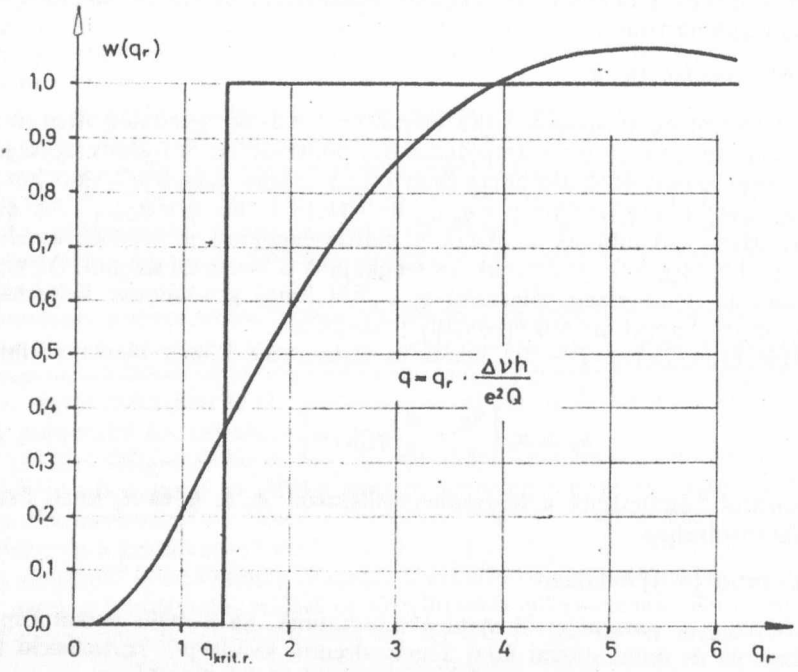
ahol $p_{q_r}(\nu)$ a polikristályos minta elsőrendű kvadrupól kölcsönhatásból származó derivált spektruma [C, 3], $f(\nu - \nu_0)$ a dipól-dipól kölcsönhatás által meghatározott spektrum (az abszorpciós jel frekvencia szerinti deriváltja, konkrét számolásnál a a tiszta réz kísérleti spektruma, vagy azonos szélességű derivált Gauss-görbe; a kétféleképpen számolt eredmény alig különbözik), ν_0 a derivált spektrum szélsőértékéhez tartozó frekvencia. A $w(q_r)$ függvény meghatározása ICT 1900-as számítógéppel történt, biztosítva az $f(\nu_0) \equiv 1$ és az $\int_0^\infty p_{q_r}(\nu)\, d\nu = 1$ normálási feltételeket.

A számolt $w(q_r)$ görbét és összehasonlításul az all-or-nothing modell megfelelő görbéjét a VII.A.b.-1. ábrán tüntettük fel.

A kiszórási szám:

$$n_1 = \sum_{i=1}^{N_1} w(q_{ri})\tilde{n}_i$$

ahol $\tilde{n}_i$ az i koordinációs héjon levő mátrixmagok száma, és az összegezést számítógéppel 400 koordinációs héjra végeztük el *lapcentrált köbös* rácsra.*

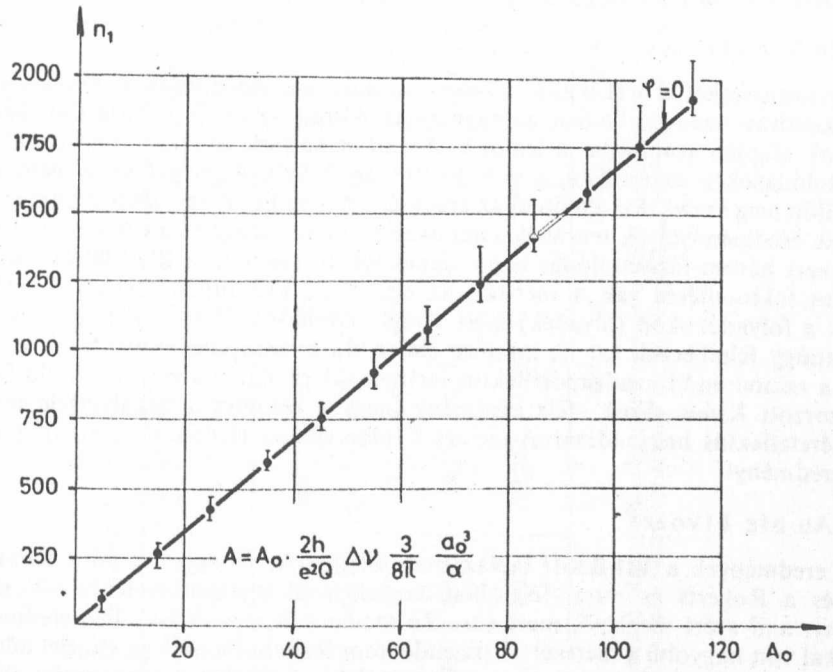


VII.A.b.-1. ábra
Hozzájárulás a kiszórási számhoz a Sagalyn-módszerben és az „all-or-nothing" modellben $I = 3/2$ magspin és elsőrendű kvadrupól perturbáció esetén

A kapott eredmény $n_1(\alpha A, \varphi)$ meghatározására táblázat áll rendelkezésre. A táblázat szerint nagyobb n_1-eknél $(n_1 \sim 1000) n_1$ már alig függ φ-től, $0 \leqq \varphi \leqq 180°$-ra a változás 15%-on belül van. Ezt az eredményt grafikusan is megadtuk a VII.A.b.-2. ábrán. A kihúzott, $\varphi = 0°$-hoz tartozó görbe, az $n_1 = n_1(\alpha A)$ összefüggés meghatározásában (15%-on belül!) tájékozódásra felhasználható. Ezt használtuk mi is, amikor nem állt rendelkezésre kielégítő αA, φ pár a mérési eredmények értelmezésére; a mért n_1-ből meghatároztuk a $\varphi = 0$-hoz tartozó αA-t, a térgradiens amplitúdóját, ami közérthetőbb mennyiség, mint a kiszórási szám.

Az ismertetett módszerek alapján értékeltük mérési eredményeinket.

* A VII. A. pontban ismertetett értékelési feladatok számítógépes megoldásáért *Jánossy András* tud. munkatársnak mond köszönetet a szerző.



VII.A.b.-2. ábra

Kiszórási szám térgradiens összefüggés, $I=3/2$ magspin, lapcentrált köbös rács és elsőrendű kvadrupól perturbáció esetén. A kihúzott görbe a $\Phi=0°$-hoz tartozó $n_1(A_0)$, az egyes pontokhoz berajzolt intervallumok mutatják a Φ-től való függést

B. *A mérési eredmények értékelése*

Az értékelésben a modellanyagok kiválasztásának szempontjait szem előtt tartva, az egyszerűbbtől a bonyolultabb híg ötvözetek felé haladunk. Technikailag — α-t ismertnek tételezve fel — a mért kiszórási számot az elméleti A és φ alapján a b. értékelési módszer szerint számolttal hasonlítjuk össze. Ahol nem áll rendelkezésre kielégítő egyezést adó elméleti (vagy félempirikus) A és φ, ott a mért n_1 mellett az abból meghatározható $\varphi=0$-hoz tartozó α A-t (illetve α ismeretében A-t, a töltéssűrűség-oszcilláció amplitúdóját) is megadjuk, amint erről már az előbbi fejezetben szóltunk.

Az „all-or-nothing" modell inkább hagyománytiszteletből került az értékelési módszerek közé (más szerzők előszeretettel alkalmazzák egyszerűsége miatt); a kísérleti n_1-gyel a b. értékelés szerint legjobb egyezést adó $(\alpha A, \varphi)$-re meghatározzuk a q_{krit} értékét és összehasonlítjuk modellanyagainkon.

Az egyes ötvözeteknél a konkrét összehasonlítást a könnyebb áttekinthetőség kedvéért táblázatok alakjában adjuk meg, felsorolva az irodalmi, egyéb fizikai mennyiségekre vonatkozó eredményeket is. Ami a másodrendű kvadrupóleffektust illeti, a táblázatok a Friedel-oszcilláció alapján történt irodalmi kiértékelést tartalmazzák a *Sagalyn és mtsai* [S, 1]-féle „méret"-effektusról a szövegben tettünk említést (IV. fejezet).

a) *Nem-átmeneti fém szennyezést tartalmazó híg ötvözetek*

1. *Cu*—Zn híg ötvözet

Az eredményeket a VII.B.a.-I táblázat tartalmazza. Az elsőrendű kvadrupóleffektus kiszórási számát illetően az egyezés az Alfred—Van Ostenburg-féle fáziseltolódások alapján számolttal a legjobb. Az all-or-nothing modell alapján ezekre a fáziseltolódásokra számolt $q_{krit} = 1 \cdot 8 \cdot 10^{21}\ cm^{-3}$ fizikailag egyáltalán nem irreális. Külön meg szeretnénk említeni az eredmény elfogadható egyezését a Langer—Vosko-féle eredménnyel. A maradék (szennyezési) ellenállásról nincs sok mondanivalónk, mert három fáziseltolódás is per-definíciónem kielégíti, a Blatt-félében durván kettes faktoreltérés van a mérttől, az elsőrendű kvadrupóleffektusban pedig 1/2. Ami a folyadékokon (olvadék) mért Knight-eltolódást illeti, a Kohn—Vosko-féle ugyanúgy felülbecsüli ezt is, mint az elsőrendű kvadrupóleffektust.*

Így a másodrendű kvadrupóleffektus tartományban alkalmazott, megfelelő faktorral szorzott Kohn—Vosko-féle eredmény (nem is beszélve a Sagalyn-féle megfelelő méreteffektus hozzáadásáról) messze felülbecsüli az elsőrendű tartományban kapott eredményt.

2. *Cu*—Au híg ötvözet

Az eredmények a VII.B.a-II táblázatban találhatók. Jó egyezést ad a Kohn—Vosko és a Roberts és mtsai féle (Blatt-korrekcióval módosított Kohn—Vosko) eredmény, ami azért meglepő, mert *Cu*—Zn esetén a Kohn—Vosko-féle eredmény ~70%-kal volt nagyobb a mértnél. A pszeudóatom fáziseltolódások jó előjelet adnak az olvadék Knight-eltolódására, ugyanakkor túl kis értékeket a szennyezési ellenállásra és az elsőrendű kvadrupóleffektus „kiszórási" számára. Ebből arra lehet következtetni, hogy az eltolt mátrixatomokon való szórásnak nagyobb szerepe van és a kiértékelésnél figyelembe kell venni. A másik három fáziseltolódás-rendszer rossz előjelet ad az olvadék Knight-eltolódás változására. A Roberts-féle fáziseltolódások alapján és a mért n_1 alapján számolt q_{krit} néhány százalékon belül egyezik a *Cu*—Zn-en kapottal. (Ami bizonyítja, hogy a két értékelési rendszer belső ellentmondást nem tartalmaz.)

b) *Átmeneti fém szennyezést tartalmazó híg ötvözetek*

1. Nem mágneses szennyezés

A *Cu*—Ni, *Cu*—Pd és *Cu*—Pt rendszereken kapott kísérleti eredmények értelmezésénél eltérünk a *Cu*—Zn és *Cu*—Au esetén alkalmazott gyakorlattól, tekintettel a rendelkezésre álló fáziseltolódások kis választékára és eredetére.

Első lépésben tételezzük fel, hogy a mért térgradiens (töltéssűrűség-oszcilláció) kizárólag az $l=2$-es rezonanciaszórásból származik. Ekkor a (II,6) összefüggés és a VII.A.b. értékelési eljárás alapján mért kiszórási számokból az alábbi fáziseltolódások adódnak: *Cu*—Ni $|\eta_2| = 10°5'$; *Cu*—Pd $|\eta_2| = 9°55'$; *Cu*—Pt $|\eta_2| = 15°30'$. A fáziseltolódások a (II,6) összefüggés alapján rendre a $3d$, $4d$, $5d$ virtuális nívón 0,54; 0,50; 0,86 lyuknak felelnek meg. Az eredmény nagyon szépen egyezik azzal a klasszi-

* Legjobb egyezést az Alfred—Van Ostenburg-féle fáziseltolódások alapján számolttal kapunk.

VII. B. a-I. táblázat: *Cu*-Zn híg ötvözeten kapott eredmények

Jellemző	Módszer	Fáziseltolódás					Kvadrupoleffektus				Szennyezési ellenállás μohm. cm/at%	Knight-eltolódás $-\frac{1}{k}\frac{\partial k}{\partial c}$
		η_0	η_1	η_2	η_3	η_4	αA	Φ	n_1	n_c		
Elméleti eredmény	Langer—Vosko	—	—	—	—	—	0,60	180°	~680	—	—	—
	Blatt	0,5313	0,2410	0,0277	0,0018	—	0,19	−37°	~210	—	0,66	0,020
	Kohn—Vosko	0,521	0,35	—	—	—	0,71	11,1°	~800	24	*	0,273
	Hurd—Gordon	0,33078	0,24815	0,05438	0,00579	0,00039	0,23	19,3°	~270	—	*	0,077**
	Alfred—Van Ostenb.	0,203	0,254	0,059	0,014	0,004	0,42	23,25°	490	—	*	0,139
Mért mennyiségek									490	18	0,335	0,19

* A félempirikus fáziseltolódás-meghatározási módszer felhasznált mennyisége, definíciószerűen azonos a mért mennyiséggel.
** A *Hurd—Gordon* [H, 4] által számolt érték hibás, mert a lapcentrált köbös rácsra vonatkozó A_l, B_l állandókkal [B, 9] számolt az olvadékra vonatkozók helyett [0, 1].

VII. B. a.-II. táblázat: *Cu*-Au híg ötvözeten kapott eredmények

Jellemző	Módszer	Fáziseltolódás					Kvadrupóleffektus				Szennyezési ellenállás μohm cm/at %	Knight-eltolódás $-\frac{1}{k}\frac{\partial k}{\partial c}$
		η_0	η_1	η_2	η_3	η_4	αA	Φ	n_1	n_c		
Elméleti eredmény	Pszeudó-atom	−0,067	0,054	0,025	−0,005	—	−0,18	0,5°	~200	—	0,11	0,013
	Kohn—Vosko	0,275	−0,092	—	—	—	0,69	−9,9°	~780	24	*	−0,249
	Roberts és mtsai	0,0562	−0,1951	—	—	—	0,77	−26,1°	860	—	*	−0,312
	Alfred—Van Ostenb.	−0,411	−0,020	−0,005	−0,001	—	0,48	5,2°	~550	—	*	−0,053
Mért mennyiségek									880	44	0,52	0,07

* A félempirikus fáziseltolódás-meghatározási módszer felhasznált mennyisége, definíciószerűen azonos a mért mennyiséggel.

kus tapasztalattal [I, 1], [G, 1], hogy az ötvözetekben az átmeneti fématom *d* sávjában lyuk van, *Cu*—Ni-re a 0,6 szám közismert. Az eredmény jól egyezik az olvadék-Knight-eltolódására mért eredménnyel [G, 1], és ellentmond annak a sztatikus elképzelésnek, hogy pl. 60% Cu tartalomnál a Cu—Ni ötvözet mágnessége azért tűnik el, mert a Cu s elektronjai betöltik a Ni-n lokalizált lyukakat, alátámasztva ily módon egy — a sztatikustól eltérő — interpretáció szükségességét [R, 3]. A csak rezonancia-szórás-feltételezés alapján számolt szennyezési ellenállásjárulékok közelítőleg felét adják a mért értéknek (IV. táblázat). Azok számára, akik szeretnek a kísérleti adatokból olvasni, megemlítjük, hogy a *Cu*—Zn van és *Cu*—Ni-ben (a szennyezés a réz jobb és bal oldali szomszédja a periódusos rendszerben), illetve a *Cu*—Au-ban és *Cu*—Pt-ban (a szennyezések szomszédok) az elsőrendű kiszórási számok 490:1250, ill. 840:1900 önmagukban is nagyon szépen bizonyítják a virtuális állapot létét az átmeneti fém szennyezések esetén, míg mindez majdnem teljesen rejtve marad a másodrendű effektus vizsgálata után (18:19, illetve 44:60).

Második lépésként összehasonlítjuk a mért kiszórási számokat a *Beal Monod* [B, 3] féle fáziseltolódások alapján számoltakkal, nem feledve, hogy a másodrendű kvadrupóleffektus kiszórási számait kísérleti alapul felhasználva az aszimptotika érvényessége *Cu*—Pt-ből *Cu*—Ni felé haladva feltehetően csökken, továbbá, hogy eltérő adatok találhatók az irodalomban a másodrendű kiszórási számokat illetően (IV. fejezet). Az eredményt a VII.B.b-I. táblázat tartalmazza.

A VII.B.b-I. táblázathoz annyit kívánunk hozzáfűzni, hogy *Cu*—Pd és *Cu*—Pt esetén a másodrendű kvadrupól adatokra támaszkodó elmélet ugyanúgy felülbecsli az elsőrendű méréseket, mint *Cu*—Zn és *Cu*—Au esetén, ettől a tendenciától csak a *Cu*—Ni esetén van eltérés.

VII.B.b.-I. táblázat: A Beal Monod-féle fáziseltolódások alapján számolt és mért elsőrendű kvadrupól kiszórási számok *Cu*-Ni, *Cu*-Pd és *Cu*-Pt híg ötvözeteken

Anyag	Elméleti						Kísérleti kiszórási szám
	Fáziseltolódás			Ampl.	Fázis	Kiszórási sz.	
	η_0	η_1	η_1	αA	Φ	η_1	
Cu-Ni	0,190	−0,127	−0,260	0,95	−25°04′	1050	1250 ± 8%
Cu-Pd	−0,293	−0,120	−0,243	1,43	−16°53′	1600	1200 ± 10%
Cu-Pt	−0,298	−0,008	−0,315	2,30	−18°08	2600	1900 ± 5%

A harmadik lépés egy Beal Monodéhoz hasonló értékelés az elsőrendű kvadrupól adatokra támaszkodva.

Tehát a félempirikus fáziseltolódási módszer kiinduló mennyiségei a módosított Friedel-féle összegszabály (III, 4), a szennyezési ellenállás (III,15) és (Beal Monodtól eltérően) az elsőrendű kvadrupól effektus kioltási száma. Beal Monodhoz képest további lényeges eltérést jelent, hogy az elektromos térgradiens és a kioltási szám közti kapcsolatot nem az „all-or-nothing" modell alapján, hanem a VII.A.b. pontban leírt módszer szerint határoztuk meg. A Jánossy A. [J, 1] által elvégzett gépi számítás menete egyébként hasonló a Beal Monod által leírthoz. Az egyenletrendszert több megoldáshármas (η_0, η_1, η_2) is kielégítheti, közülük *Cu*—Pd-re és *Cu*—Pt-ra

két, *Cu*—Ni-re pedig egy olyan van, amelyben az η_2 megközelíti a $\pi/10$-es értéket, tehát a szennyezés lokalizált virtuálisan kötött *d*-állapotot ír le.

A kapott rezonanciaszórást mutató eredményeket a VII.B.b-II. táblázatban foglaltuk össze.

VII.B.b.-II. táblázat: Elsőrendű kvadrupól effektusból számolt Beal Monod [B, 3]-féle félempirikus fáziseltolódások

Ötvözet \ Fáziseltolódás	η_0	η_1	η_2
Cu-Ni	0,221	−0,109	−0,276
Cu-Pd	−0,046	−0,171	−0,262
	−0,570	−0,164	−0,171
Cu-Pt	0,168	−0,096	−0,349
	0,792	−0,072	−0,188

Megnyugtatásul szeretnénk közölni, hogy a *Cu*—Zn ötvözetre vonatkozó hasonló értékelés nem adott rezonáns η_2-t tartalmazó megoldást.

Összefoglalóan a *Cu*—Ni, *Cu*—Pd, *Cu*—Pt sorra kapott eredményeinket mindhárom megoldásból virtuálisan kötött, a szennyezésen lokalizált *d* állapotra lehet következtetni. A VII.B.b.-II. táblázat fáziseltolódásai közül nem tudunk választani, annak ellenére, hogy lényegesen eltérő elektronszerkezetre utalnak (*Cu*—Pd és *Cu*—Pt két megoldása). További kísérleti adatok, pl. az olvadékokon mérhető Knight-eltolódás talán közelebb visznek majd a kérdés tisztázásához.

Az „all-or-nothing" modell és a VII.B.b.-II. táblázat fáziseltolódásai alapján számolt q_{krit} érték néhány százalékon belül egyezik a *Cu*—Zn-en kapottal.

2. Mágneses szennyezés

Az értékelést a (III,8) összefüggés és a *Daniel* [D, 1] által a szennyezési ellenállás értelmezésénél felhasznált fáziseltolódások alapján végeztük. Az $\eta_2^1 = \pi$ és $\eta_2^1 = \frac{\pi}{5} \cdot 0{,}7 = 0{,}44$ fáziseltolódások alapján számolt [D, 1] szennyezési ellenállás, $\Delta\varrho = 2{,}5$ μohm · cm/at% jól egyezik a méréssel, $\Delta\varrho = 2{,}8 \ldots 3$ μohm · cm/at%. Így a töltéssűrűség-oszcilláció csak a spin- le elektronoktól származik. A VII.A.b. alapján ($\alpha = 25$ növekedési faktor) számolt kiszórási szám $\eta_1 = 1420$, elfogadható egyezésben van az 1500 ± 75-ös mért értékkel. A mért kiszórási számnak az $A = 5{,}29 \cdot 10^{-2}$ töltéssűrűség-oszcilláció amplitúdó felel meg.

A *Hurd* [H, 5] által javasolt elektronszerkezetből $n_1 = 1840$ kiszórási szám következik, ez az elektronszerkezet — különösen ami a 4s—4p elektronok számát illeti — lényegesen eltér a [G, 1] által megadottól.

A Lumpkin által adott 6-os effektív valencia és a *Cu*—Zn-en mért elsőrendű kiszórási szám alapján becsült *Cu*—Mn elsőrendű kvadrupól kiszórási szám, $n_1 \sim 3000$, ami még a már megismert másodrendű effektus nagyságának az elsőrendű tartományra való átvételéből származó túlbecslésekhez képest is túlságosan magasnak tűnik.

Ugyanakkor a *Cu*—Mn és *Cu*—Ni-re vonatkozó rétegeződési hiba előfordulási valószínűség és energia közeli azonossága alapján [M, 1], [N, 1] a szóró potenciál csaknem azonos erősségű a két szennyezésre, amint azt elsőrendű kvadrupól kiszórási számaink is mutatják, ellentétben a 4 Mc/s-ra vonatkozó másodrendű kvadrupól kiszórási számokkal *Cu*—Ni-re $n_c = 19$ és *Cu*—Mn-ra $n_c = 114$.

c) *Egy metallográfiai következmény*

Mielőtt összefoglalnánk mérési eredményeinket, azoknak egy gyakorlati következményére szeretnénk felhívni a figyelmet. Elvileg azonnal belátható, és pl. a *Cu*—Pt mérési eredményeket bemutató VI.B.a.2-1. ábra alapján gyakorlatban is — figyelembe véve az MMR-amplitúdómérés egy százaléknál jobb mérési pontosságát —, hogy a módszer ~10 ppm szennyezés detektálására alkalmas. Nagyobb perturbációt okozó szennyezésre az érzékenység természetesen javul.

A gyakorlati következmény tehát az, hogy a szennyezési ellenálláshoz hasonlóan az MMR-jel amplitúdójának csökkenése az anyagminta össz-szennyezettségének a mértékéül szolgál. Az amplitúdó-csökkenésből a szennyezettség pl. Zn ekvivalens koncentrációban fejezhető ki.

Elvileg összehasonlítva a két módszert az MMR hátránya a kisebb pontosság és érzékenység, maga a mérőberendezés pedig lényegesen bonyolultabb; nagy előnye, hogy a mérések szobahőmérsékleten végezhetők, szemben az ellenállásmérés mélyhőmérséklet-igényével.

C. *Összefoglalás. Következtetések*

Eredeti tervünknek megfelelően az egyszerű potenciálszórásnak (eltérő és azonos valenciájú szennyezésén) és virtuálisan kötött nem mágneses (3*d*, 4*d*, 5*d* átmeneti fémszennyezés, „nem mágneses üzem") és mágneses (*Cu*—Mn, „mágneses üzem") elektronállapotoknak a szennyezés körüli aszimptotikus töltéssűrűség-oszcillációra gyakorolt hatását tanulmányoztuk a réz alapú híg ötvözetekben, a mások által nem vizsgált elsőrendű kvadrupóleffektus mérése alapján.

Eredményeink közül kiemelkedők a több szempontból modellnek tekinthető *Cu*—Zn és *Cu*—Ni híg ötvözeteken kapott eredmények, a *Cu*—Mn híg ötvözetben a lokalizált momentum körüli töltéssűrűség-oszcilláció amplitúdójának megnyugtató meghatározása és a másodrendű tartományban oly sok félreértést adó „λ-probléma" adott szintű tisztázása, azaz a λ-paraméter értelmezése és az α-növekedési faktor felső határainak meghatározása. Ami a másodrendű kvadrupól perturbáció tartományába eső mérésekkel való összehasonlítást illeti, egyértelműnek látszik, hogy az aszimptotikust jobban megközelítő elsőrendű tartományban kisebb az oszcilláció amplitúdója, mint ahogy a másodrendű kioltási számok alapján számolható. Az ellentmondás triviális feloldása az, hogy a szennyezés közvetlen környezetében a preaszimptotikus elméleti összefüggések írják le a töltéssűrűség-oszcillációt, és azok szerint kell értékelni; továbbá feltehető, hogy a rácsdeformáció is nagyobb ott, mint a röntgendiffrakcióval meghatározott átlag [F, 6].

Nem kívánunk nagyon messzire menni a következtetésekkel, mert túlságosan széles a terület és pillanatnyilag kevés a mérési adat a minden részletre kiterjedő elemzéshez. (Reméljük, hogy ezekután már az elsőrendű kvadrupól effektus-mérések is lényeges információ forrásául szolgálnak!) A magunk részéről most megelégszünk

az értékelés során az egyes konkrét ötvözetekkel kapcsolatban elmondottakkal. A végleges megoldás természetesen az összes mérhető mennyiséget (így az elsőrendű kvadrupól-effektust is!) tartalmazó, a Faber—Ziman diagramra épülő elemzés, amelyik alapján az összes mért mennyiségeket leíró fáziseltolódás-rendszert (ha van egyáltalán ilyen) valószínűsíteni lehet. Fontos továbbá annak az eldöntése is, hogy a kvantitatív értelmezés az alkalmazott közelítéseken túlmenően mennyi elméleti finomítást követel meg. Az első könnyebb, a második lényegesen nehezebb feladat.

VIII. Hogyan tovább? Új kísérletek

A VIII. fejezetben olyan további kísérletek tervét vázoljuk, amelyek jelen eredményeink, irodalmi eredmények, a korábban általunk bevezetett kockatextúrás anyagmintáknak ezen a területen történő alkalmazása, vagy új méréstechnika alkalmazása alapján reálisak, és előreláthatóan közelebb visznek a kérdések tisztázásához.

Nem túlságosan részletezve és néhány főbb kérdés köré csoportosítva ismertetjük ezeket a vizsgálatokat. Mindjárt az elején szeretnénk kizárni a kérdés felvetésének azt a triviális módját, hogy a periódusos rendszert magunk elé téve, az összes eddig nem vizsgált két, majd később a háromkomponensű réz alapú híg ötvözet vizsgálatát tervezzük. Azonban úgy tűnik, hogy a megkezdett úton tovább kell mennünk ahhoz, hogy a mérési eredmények értelmezésében egyértelmű következtetésre juthassunk.

A mátrixszal *azonos vegyértékű* szennyezők hatásának a vizsgálatához a következő modell a *Cu*—Ag híg ötvözet. Szemben az Au jó oldhatóságával, itt precipitáció nehezíti meg a feladat megoldását.

Az *eltérő vegyértékű* szennyezők Zn-kel megkezdett sorát Ga-mal és Ge-mal kívánjuk kiegészíteni.

Az *átmeneti fém* szennyezést tartalmazó híg ötvözetek sora számtalan lehetőséget tartalmaz; sokat közülük (*Cu*—4*d*, *Cu*—5*d*, Cu—4*f* stb.) jóformán alig vizsgáltak, és várhatóan szisztematikus vizsgálatuk sok új érdekességet nyújt majd.

A 3*d*-átmeneti fém szennyezést tartamazó réz alapú híg ötvözetek vizsgálatára a közeljövőben nagyobb figyelmet kívánunk fordítani. Azon túlmenően, hogy a töltéssűrűség-oszcillációból a szennyezés elektronszerkezetére következtethetünk, várható az, hogy az *elektronszerkezet változása* is nyomon követhető a töltéssűrűség-oszcilláció mérésével, feltéve, hogy más effektus a töltéssűrűség-oszcilláció változását el nem fedi. A lokalizált mágneses momentum felléptével kapcsolatos kérdéskör (Kondo-effektus, III. fejezet) tanulmányozása látszik a legfontosabbnak. A spinsűrűség-oszcilláció ellenőrzésére is módot nyújt a $\Delta n^{\uparrow}(r)+\Delta n^{\downarrow}(r)$-rel egyenlő töltéssűrűség-oszcilláció meghatározása.

A 3-*d* átmeneti fémek közül a vasszennyezés elektronstruktúrájának és makroszkopikus mennyiségekre gyakorolt hatásának a megismerése ipari szempontból sem haszontalan, számos ipari réz termék nem kívánatos vasszennyezést tartalmaz.

Részletesebben kívánunk szólni a *vakanciák* MMR módszerrel történő vizsgálatának a lehetőségéről.

Az elsőrendű kvadrupóleffektus részletes tanulmányozása, a kapott numerikus eredmények alapján a vakanciák mikrofizikai módszerrel történő tanulmányozásának lehetősége elérhető távolságba került. A vakancia körüli hosszútávú vezetési

VIII.I. táblázat: Egyszeres réz vakancián szórt vezetési elektronok fáziseltolódásai a Fermi-energiával

Módsz. \ Fáziseltol.	η_0	η_1	η_2	η_3
Pszeudopot.*	−0,601	0,325	−0,003	0,001
Stehle	−0,849	−0,183	−0,0302	−0,0026

* $k_F = 0{,}7$-re vett értékek.

elektronsűrűség-oszcilláció éppúgy kimérhető az elsőrendű kvadrupóleffektus felhasználásával, mint a bevitt szennyezések körüli. A következőkben becslést kívánunk adni az egyetlen vakancia által keltett effektus nagyságáról, meghatározva, illetve felhasználva az egyéb célra meghatározott töltéssűrűség-oszcilláció amplitúdójának és fázisának az értékét, illetve annak alapján az elsőrendű kvadrupóleffektus kioltási számát, továbbá a rendelkezésünkre álló vakanciakoncentráció-adatok [S. 8] alapján az MMR jel várható amplitúdó-csökkenését.

A vakanciaproblémával kapcsolatban *Seeger A.* [F. 4] összefoglaló cikkére utalunk. A becsléshez a pszeudópotenciál-elmélet [M. 3] és a *Stehle* [F. 4]-potenciál alapján számolható fáziseltolódásokat használjuk fel, amelyek kielégítik a Friedel-féle összegszabályt, és értékeiket a VIII.I. táblázat tartalmazza.

A megadott fáziseltolódások alapján kiszámoltuk a töltéssűrűség-oszcilláció amplitúdójának és fázisának az értékét, az elsőrendű kvadrupóleffektus kioltási számát és a maradékellenállás-adatokkal együtt a VIII.II. táblázatban foglaltuk össze:

VIII.II. táblázat: Vakancia körüli töltéssűrűség-oszcilláció és maradékellenállás-jellemzők rézben

Módsz. \ Menny.	Elsőr. kvadr. eff.			Maradékell.	
	αA	φ	η_1	Számolt	Mért
Pszeudopot.	$25{,}6 \cdot 2{,}33 \cdot 10^{-2}$	−0,39	650	1,10*	1 – 1,6*
Stehle	$25{,}6 \cdot 2{,}42 \cdot 10^{-2}$	$\frac{\pi}{2} + 0{,}198$	700	1,63*	[W. 3]

* μohm. cm/atom %

A rendelkezésünkre álló egyensúlyi vakanciakoncentráció-adat az olvadáspontban [S. 8] alapján $2 \cdot 10^{-4}$, várható intenzitáscsökkenés ...14%, ami a jelenlegi méréstechnikával kimutatható.

E becslés mellett a kísérleti megvalósítás nem látszik triviálisnak. Mindenesetre arra felhívja a figyelmünket, hogy a gyors hűtéssel előállított híg ötvözetminták (normálisan hűtve kis szennyezés-oldékonyság!) vizsgálata esetén a vakanciák hatása nem elhanyagolható. Ez a kérdés a vakancia-szennyezés kölcsönhatáson keresztül automatikusan átvezet a kétféle szennyezést tartalmazó híg ötvözetek vizsgálatának a területére.

A vizsgálatokhoz alkalmazott fóliaminták a tiszta rézhez [T, 4], [T, 6], [T, 9] hasonlóan egyes esetekben kockatextúrás szerkezettel is előállíthatók (a különböző szennyezőknek a textúra típusára és tökéletességére gyakorolt hatása sok vonatkozásban még ma sem tisztázott), így a kockatextúrás „kvázi" egykristályokon a szennyezés körüli *perturbációk anizotrópiája* vizsgálható.

Metodikai szempontból külön kell szólnunk a „*szatellitek vizsgálatának*" a lehetőségéről. Eddig az MMR-spektrum fővonalának az intenzitáscsökkenése szolgált az információ forrásául. Néhány esetben megfigyelték, hogy a fővonal mellett gyenge intenzitású, a szennyezéstől adott távolságra levő mátrixmagoktól származó mellékmaximumok („szatellitek") lépnek fel. A *Cu*—Zn híg ötvözeten az általunk alkalmazotthoz hasonló méréstechnikával kapott eredményt *Schoemacher* és tsa. [S, 14] a megfigyelt szatellitet a szennyezés első szomszédjától származónak minősítették (másodrendű kvadrupól perturbáció). Tiszta kvadrupól rezonancia-spektroszkópia alkalmazásával *Redfield* [R, 1] 1963-ban néhány szatellitet figyelt meg *Cu*—Zn-en, ezek közül egyik, a harmadik szomszédoktól származó, jól leírható az Alfred—Van Ostenburg-féle fáziseltolódásokkal, így jól egyezik a mi eredményünkkel; a többi nem.

A „szatellitek" azonosítása nem egyszerű feladat, különösen akkor nem, ha az csak intenzitásmérésre van visszavezetve (porminták) ugyanis a rezonanciajel intenzitása arányos a magok számával.

Cu—Au és *Cu*Mn híg ötvözeteinken mi is detektáltunk szatelliteket (1—3), azonosításuk még nem történt meg.

Az azonosításban lényeges segítséget nyújt az egykristály — [S, 14] vagy kockatextúrás minták alkalmazása, a szatellit helyének orientációfüggése az azonosításhoz fontos segítséget ad.

A nagyobb érzékenységű *kettősrezonancia-módszerek* alkalmazása jelenthet lényeges előrelépést; kidolgozásuk *Hahn* és *Hartmann* [H, 6], valamint *Lurie* és *Schlichter* [L, 4] nevéhez fűződik. Segítségükkel több nagyságrendes érzékenységnövelés érhető el. Egykristály- vagy kockatextúrás híg ötvözet-mintákra való alkalmazásuk várhatóan a legteljesebb információt adják a kérdésről. A híg ötvözetek vizsgálatára történt sikeres alkalmazásukról nem található említés az irodalomban.

Függelék

Méréseinket a Szilárdtestfizikai Főosztály termodulációs rendszerű, szélesjelű magmágneses rezonancia-spektrométerével végeztük, amit korábbi munkánkban már ismertettünk [T, 5], [T, 9]. A berendezés felbontóképessége $\sim 10^{-5}$; amplitúdó stabilitása jobb, mint 1%, amint az konkrét mérési eredményeinkből látható.

A szobahőmérséklettől eltérő hőmérsékleten történő méréseket a korábban már ismertetett gázáramos hőmérsékletszabályozó rendszer [B, 3] felhasználásával végeztük, a hőmérséklet stabilitás ~0,1 C°, a homogenitás a minta térfogatában 1°-nál jobb.

Az MMR spektrométer érzékenységét — kis intenzitású jelek detektálására — „idő átlagolási" (time-averageing) technika alkalmazásával [W, 2] növeltük. NTA-512 sokcsatornás analizátor koherens detektorként való alkalmazásával a jel/zaj viszony $\sqrt{N}$-nel növekszik, amennyiben N-nel jelöljük a regisztrált és a sokcsatornás analizátor memóriájában fázishűen összeadott MMR-jelek számát.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Mindenekelőtt köszönet illeti a KFKI Szilárdtestfizikai Főosztálynak azokat a kutatóit, akik megteremtették a híg ötvözetek vizsgálatának a lehetőségét és a tárgy alkotó műveléséhez szükséges légkört; továbbá a Magyar Tudományos Akadémia és a Royal Society illetékeseit angliai tanulmányutamért, amely alatt az értékelés kisebb, a végső formába öntés nagyobb részét végeztem.

Személy szerint köszönetet mondok:

Pál Lénárdnak, a KFKI igazgatójának munkám erkölcsi támogatásáért, *Nagy Elemér* professzornak a „λ-probléma" megoldását generáló megjegyzéséért, és Mindkettőjüknek hasznos diszkussziókért;

Tóth Ferenc csoportvezetőnek az MMR-méréstechnika fejlesztésében végzett munkájáért. Neki, továbbá *Bakos Ottó* tudományos munkatársnak és Méréstechnikai Csoport többi munkatársának az „idő-átlagolási" technika megvalósításáért;

Konczos Géza csoportvezetőnek, *Zámbó Lászlóné* és *Lovas Antal* tudományos munkatársaknak és a Technológiai Csoport többi munkatársának, továbbá a Csepel Művek Központi Anyagvizsgáló Laboratórium munkatársainak az anyagminták elkészítéséért, megfelelő kezeléséért és az analízisekért;

Hargitai Csaba tudományos munkatársnak, *Vasvári Béla* főosztályvezető-helyettesnek és *dr. Zawadowasi Alfréd* csoportvezetőnek elméleti kérdések megvilágításáért;

Grüner György tudományos munkatársnak, *Jánossy András* és *Serfőző Gusztáv* tudományos segédmunkatársaknak az esetenként közösen végzett munkáért, egyes részletkérdések önálló megoldásáért és a sok, a szerző számára hasznos megbeszélésért;

Bánki Péter technikusnak a mérési adatok összegyűjtésében nyújtott pontos és kutatói önállóságot mutató segítségért;

továbbá mindazoknak, akik valamilyen formában vagy módon hozzájárultak az eredmények megszületéséhez.

IRODALOM

[A, 1] *Abragam A.*: The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford, 1961.
[A, 2] *Averbuch P.*, de Bergevin F., Muller—Warmuth W., Comptes Rend., *249*, 2315, 1959.
[A, 3] *Alfred L. C. R., Van Ostenburg D. O.*, Phys. Rev., *161*, 569, 1967.
[A, 4] *Alfred L. C. R., Van Ostenburg D. O.*, Phys. Letters, *26A*, 27, 1969.
[A, 5] *Alfred L. C. R., Van Ostenburg. D. O.*, Preprint, közlés alatt.
[A, 6] *Anderson P. W.*, Phys. Rev., *124*, 41, 1961.
[A, 7] *Anderson P. W.*, J. Appl. Phys., *37*, 1194 s, 1966.
[B, 1] *Ballinger R. A., Marshall C. A. W.*, Proc. Phys. Soc., *91*, 203, 1967.
[B, 2] *Béal-Monod M. T., Kohn W.*, J. Phys. Chem. Solids, *29*, 1877, 1968.
[B, 3] *Béal-Monod M. T.*, Phys. Rev., *164*, 360, 1967.
[B, 4] *Behringer R. E.*, J. Phys. Chem. Solids, *2*, 209, 1957.
[B, 5] *Bene E., Szabó P., Tompa K.*,KFKI Közl., *15*, 341, 1967.
[B, 6] *Blandin A.*, J. Appl. Phys., *39*, 1285, 1968.
[B, 7] *Bladin A.*: Varenna Lecture Notes, 1966.
Caroli B., Blandin A.: XIV. Colloquium Ampere, Ljubljana, 1966.
[B, 8] *Blandin A., Friedel J.*, J. Phys. Radium, *21*, 689, 1960.
[B, 9] *Blandin A., Daniel E. J.*, J. Phys. Chem. Solids, *10*, 126, 1959.
[B, 10] *Blandin A., Daniel E. J., Friedel J.*, Phyl. Mag., *14*, 180, 1959.
[B, 11] *Blatt F. J.*, Phys. Rev., *108*, 285, 1957.
[B, 12] *Bloembergen N.*: Report of Conference on Defects in Crystalline Solids, Bristol, 1954.
[B, 13] *Brettell J. M., Heeger A. J.*, Phys. Rev., *153*, 319, 1967.
[C, 1] *Caplin A. D., Foiles C. L., Penfold J.*, J. Appl. Phys., *39*, 842, 1968.
[C, 2] *Chapman A. C., Seymour E. F. W.*, Proc. Phys. Soc., *72*, 794, 1958.
[C, 3] *Cohen M. H., Reif F.*: Solid State Physics *5*, 321, Acad. Press, New York.
[D, 1] *Daniel E. J.*, J. Phys. Chem. Solids, *23*, 975, 1962.
[D, 2] *Daniel E. J.*, J Phys. Chem. Solids, *13*, 353, 1960.
[D, 3] *Daybell M. D., Steyert W. A.*, Rev. Mod. Phys., *40*, 380, 1968.
[D, 4] *Dickey J. M., Meyer A., Young W. H.*, Phys. Rev., *160*, 490, 1967.
[D, 5] *Daniel E., Friedel J.*, Low Temperature Physics, LT-9, 933, 1964.
[F, 1] *Faulkner A. E.*, Phyl. Mag., *5*, 843, 1960.

[F, 2] *Faulkner A. E.*, Nature, *184*, 422, 1959.
[F, 3] *Freeman A. J., Frankel R. B.*: Hyperfine Interactions. Academic Press. New York, 1967.
[F, 4] *Friedel J., Guinier A.*: Metallic Solid Solutions. Benjámin, New York, 1963.
[F, 5] *Friedel J.*, Phyl. Mag., *43*, 153, 1952.
[F, 6] *Fukai Y.*, J. Phys. Soc. Japan, *18*, 1580, 1963.
[G, 1] *Gardner J. A., Flynn C. P.*, Phyl. Mag., *138*, 1233, 1967.
[G, 2] *Giffels C. A., Hinmann G. W., Vosko S. H.*, Phys. Rev., *121*, 1063, 1961.
[G, 3] *Glasser M. L.*, Phys. Rev., *180*, 942, 1969.
[H, 1] *Harrison N. A.*: Pseudopotentials in the Theory of Metals. Benjamin Jnc., New York, 1966.
[H, 2] *Heine V:* Low Temperature Physics, LT-9, p. 698, 1964.
[H, 3] *Howling D. H.*, Phys. Rev., *155*, 642, 1967.
[H, 4] *Hurd C. M., Gordon E. M.*, J. Phys. Chem. Solids, *29*, 2205, 1968.
[H, 5] *Hurd C. M.*, J. Phys. Chem. Solids, *30*, 539, 1969.
[H, 6] *Hartmann S. R., Hahn E. L.*, Phys. Rev., *128*, 2042, 1962.
[I, 1] *Itoh J., Asayama K., Kobayaski S.*: NMR and Relaxation in Solids, North Holland, Amsterdam, 1965.
[J, 1] *Jánossy A.*: magánközlemény.
[K, 1] *Kanert O.*, Phys. Status Solidi *32*, 667, 1969.
[K, 2] *Kittel C.*: Quantum Theory of Solids, Wiley, New York, 1967.
[K, 3] *Klein A. P., Heeger A. J.*, Phys. Rev., *144*, 458, 1966.
[K, 4] *Kohn W., Vosko S. H.*, Phys. Rev., *119*, 912, 1960.
[K, 5] *Kondo J.*, Progr. Theor. Phys., *32*, 37, 1964.
[L, 1] *Langer J. S., Vosko S. H.*, J. Phys. Chem. Solids, *12*, 196, 1959.
[L, 2] *Linde J. O.*, Annal. der Physik, *16*, 219, 1932.
[L, 3] *Lumpkin O.*, Phys. Rev., *164*, 324, 1968.
[L, 4] *Lurie F. M., Slichter C. P.*, Phys. Rev., *133*, 1108, 1964.
[M, 1] *Matsuo T.*, J. Phys. Soc. Japan, *21*, 1837, 1966.
[M, 2] *Messiah A.*: Quantum Mechanics, Wiley, New York, 1966.
[M, 3] *Meyer A., Nestor C. W., Young W. A.*, Advances in Physics, *16*, 581, 1967.
[M, 4] *Moulson D. J., Seymour E. F. W.*, Advances in Physics, *16*, 499, 1967.
[N, 1] *Nahajima K., Okada K., Koda S.*, J. Phys. Soc. Japan, *19*, 2356, 1964.
[N, 2] *Narath A., Weaver H. T.*, Phys. Rev. Letters, *23*, 233, 1969.
[N, 3] *Noziers P., Pines D.*, Nuovo Cimento, *9*, 470, 1952.
[O, 1] *Odle L. R., Flynn C. P.*, Phyl. Mag., *13*, 699, 1966.
[O, 2] *Ogurtani T. O., Higgins R. A.*, Phys. Rev., *137*, 1736, 1965.
[O, 3] *Owen J., Browne M., Knight W., Kittel C.*, Phys. Rev., *102*, 1501, 1956.
[O, 4] *Owen J., Browne M., Arp V., Kip A. F.*, J. Phys. Chem. Solids, *2*, 85, 1957.
[P, 1] *Pake G. E.*: Solid State Physics, *2*, 1, 1956, Academic Press, New York.
[P, 2] *Pearson W. B.*: Handbook of Lattice Spacings and Strutures of Metals and Alloys, Pergamon Press, New York, 1958.
[P, 3] *Pound R. V.*, Phys. Rev., *79*, 685, 1950.
[R, 1] *Redfield A.*, Phys. Rev., *130*, 589, 1963.
[R, 2] *Rensink M. E.*, Phys. Rev., *174*, 744, 1968.
[R, 3] *Robbins C. G., Claus M., Beck P. L.*, Phys. Rev. Letters, *22*, 1307, 1969.
[R, 4] *Roberts L. D., Becher R. L., Obenshain F. E., Thomson J. O.*, Phys. Rev., *137*, 895, 1965. Low Temperature Physics, LT-9, 985, 1964.
[R, 5] *Rowland T. J.*, Phys. Rev., *119*, 900, 1960.
[R, 6] *Rowland T. J., Shiotani N.*, AIME Conference 1965.
Phys. Rev., *164*, 360, 1967.
[R, 7] *Rowland T. J.*, Phys. Rev., *125*, 459, 1962.
Phys. Rev., *134*, 743, 1964.
[R, 8] *Roth L., Zeiger H. J., Kaplan T. A.*, Phys, Rev., *149*, 519, 1966.
[R, 9] *Rivier N., Zuckermann M. J.*, Phys. Rev. Letters *21* 904, 1968.
és Rivier N., Sunjic M., Zuckermann M. J., Phys. Letters, 28A, 492, 1969.
[S, 1] *Sagalyn P. L., Paskin A., Harrison R.*, Phys. Rev., *124*, 428, 1961.
[S, 2] *Schiff L. J.*: Quantum Mechanics, Mc.Graw Hill 1955.
[S, 3] *Schrieffer J. R.*, J. Appl. Phys., *38*, 1143, 1967.
[S, 4] *Schrieffer J. R., Mattis, D. C.*, Phys. Rev., *140*, 1412A, 1965.
[S, 5] *Sholl C. A.*, Proc. Pys. Soc., *91*, 130, 1967.
[S, 6] *Shul H.*, Phys. Rev. Letters, *19*, 442, 1967.

[S, 7] *Shulman R. B., Wyluda B. J., Anderson P. W.*, Phys. Rev., *107*, 153, 1957.
[S, 8] *Simmons R. O., Baluffi R. W.*; Phys. Rev., *129*, 1533, 1953.
[S, 9] Smithsonian Physical Tables, City of Washington, 1956.
[S, 10] *Stark Yu., Shparo N. B.*, Soviet Physics — Solid State *5*, 2618, 1964.
[S, 11] *Steinheimer R. M., Foley M. M.*, Phys. Rev., *102*, 731, 1956.
[S, 12] *Sugawara T.*, J. Phys. Soc. Japan, *12*, 309, 1957.
[S, 13] *Sugawara T.*, J. Phys. Soc. Japan, *14*, 643, 1959.
[S, 14] *Schumacher R. T., Schnakamberg G.*, Solid State Comm., *7*, 1735, 1969.
[T, 1] *Titman J. M., Kellington S. H.*, Proc. Phys. Soc., *90*, 499, 1967.
[T, 2] *Thornton D. E., Young W. H.*, J. Phys. C., *1*, 1097, 1968.
[T, 3] *Thornton D. E., Young W. H., Vander Molen S. E., Van der Lugt W.*, Phys. Letters, *27*, 396, 1968.
[T, 4] *Tóth F., Tompa K.*, KFKI Közl., *14*, 409, 1966.
[T, 5] *Tompa K., Tóth F.*, Magy. Fiz. F., *11*, 177, 1963.
[T, 6] *Tompa K.*, Phys. Status Solidi *18*, 391, 1966.
[T, 7] *Tompa K.*, 12th Low Temperature Physics, LT-12, Kyoto 1970. KFKI preprint 9/1969.
[T, 8] *Tompa K., Tóth F., Grüner Gy.*, Solid State Comm., *7*, 51, 1969.
[T, 9] *Tompa K.*, Magy. Fiz. F., *16*, 1, 1968.
[V, 1] *Van der Lugt W., Poulis N. J., Hardemann G. E., Hass W. P. A.*, Physica *23*, 797, 1957.
[V, 2] *Van der Lugt W., Poulis N. J.*, Physica, *24*, S 158, 1952.
[V, 3] *Van der Lugt W., Poulis N. J., Hass W. P. A.*, Physica, *25*, 97, 1959.
[V, 4] *Van Vleck J. H.*, Phys. Rev., *74*, 1168, 1148.
[W, 1] *Wolff P. A.*, Phys. Rev., *124*, 1030, 1961.
[W, 2] *Waugh J. S.*, Advances in Magnetic Resonance, *2*, 66, 1966.
[W, 3] *Wright P., Evans J. H.*, Phyl. Mag., *13*, 321, 1966.
[Z, 1] *Ziman J. M.*, Advances in Physics, *13*, 89, 1964.
[Z, 2] *Ziman J. M.*, Advances on Physics, *16*, 421, 1967.
[Y, 1] *Yoshida Y.*, Közlés alatt, lásd [S, 3].
Y, 2] *Yoshida Y.*, Phys. Rev., *106*, 893, 1957.

FOLYADÉKKRISTÁLYOK

BATA LAJOS

Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest
Optikai Főosztály

KFKI Kiadvány, 1973.

Tartalom

Bevezetés 1

I. FOLYADÉKKRISTÁLYOK CSOPORTOSITÁSA 4

1. Szmektikus állapot 5
2. Nematikus állapot 9
3. Koleszterikus állapot 10
4. Liotróp folyadékkristályok 13

II. FOLYADÉKKRISTÁLYOK FIZIKAI SAJÁTSÁGAI 16

1. Termikus sajátságok 16
2. Mágneses tulajdonságok 18
3. Elektromos sajátosságok 20
4. Viszkozitás 20
5. A fajhő 23
6. Ultrahang hatása folyadékkristályokra 24
7. Hosszútávú rendparaméter nematikus állapotban 25
8. Folyadékkristályok optikai tulajdonságai 26
9. A folyadékkristályok elméletének néhány vonása 29
   a./ A statisztikus elmélet 29
   b./ A rugalmassági elmélet 36

III. ELEKTROOPTIKAI EFFEKTUSOK ÉS GYAKORLATI ALKALMAZÁSUK 40

1. Dinamikus szórás 40
2. Hangolható diffrakció 44
3. Guest-host kölcsönhatás 46
4. Optikai tároló 49
5. Koleszterikus-nematikus fázisátmenet 51
6. Termooptikai effektusok 54

IV. ÉLŐANYAG FOLYADÉKKRISTÁLYAINAK SZERKEZETE 56

1. Lipidek 56
2. Kevert lipid fázisok 61
   a./ Lipid-viz rendszerek 61
   b./ Foszfolipid-koleszterin rendszer 65
   c./ Lipid-fehérje kölcsönhatás 66

3. Biológiai membránok 67
a./ Membránmodellek 68
b./ Membránok áteresztőképessége 71
c./ Termikus fázisátmenet biomembránokban 73
d./ Az idegszál mielin rétege 73

V. FOLYADÉKKRISTÁLYOK SZERKEZETÉNEK ÉS MIKRODINAMIKÁJÁNAK KISÉRLETI VIZSGÁLATA 76

1. Folyadékkristályok szerkezetének vizsgálata 76
a./ Röntgendiffrakciós vizsgálatok 77
b./ Folyadékkristályok szerkezetének vizsgálata fénysugarakkal 81
c./ Biológiai rendszerek szerkezetének vizsgálata 83

2. Irányfluktuációk vizsgálata 85
a./ Irányfluktuációk vizsgálata fénysugarakkal 85
b./ Magrezonancia-vizsgálatok folyadékkristályokban 89

3. A rezgési spektrumok tanulmányozása a Raman- és az infravörös-spektroszkópia módszerével 94

4. A folyadékkristályok mikrodinamikájának vizsgálata neutronokkal 99

Irodalomjegyzék 104

Függelék 108

BEVEZETÉS

Az első folyadékkristályos tulajdonságot mutató anyagra Reinitzer osztrák botanikus talált rá 1888-ban. Észrevette, hogy a szilárd koleszteril benzoát 145 °C-on zavaros folyadékká olvad meg és csak 179 °C után válik tiszta, átlátszó folyadékká. Amikor hűteni kezdte ezt a folyadékot, 179 °C-nál az anyag kékes színben pompázott, majd ez a színeződés eltűnt és az anyagminta ismét zavarossá vált. 145 °C-on ismét elszíneződött az anyagminta és megindult a kristályosodás folyamata.

Reinitzer azt hitte, hogy anyagmintája kettős olvadásponttal rendelkezik, ezért bemutatás céljából elküldte Lehmanhoz, az ismert német fizikushoz. Lehman polarizációs mikroszkóppal kimutatta, hogy a zavaros közbülső fázis kristályokra emlékeztetően optikailag anizotróp tartományokból épül fel. Ezek a mikroszkopikus, optikailag anizotróp tartományok egymáshoz képest rendezetlenül helyezkednek el és a fény a tartományok határán szóródik, ezért zavaros az anyagminta. Lehman ennek az állapotnak mindjárt nevet is adott, folyadékkristály-állapotnak nevezte el.

Hamar kiderült, hogy nemcsak egy anyag rendelkezik ilyen állapottal. /Ma mintegy 3.000 ilyen anyagot ismerünk és minden ujonnan felfedezett 200 kémiai anyag közül egy rendelkezik a folyadékkristályokra jellemző sajátságokkal/.

A folyadékkristály szóösszetétel azonban sokáig ellentmondásosnak tünt a fizikusok és vegyészek előtt, hiszen nem sorolhatták az anyag termodinamikailag jól megalapozott halmazállapotai közé. Egyesek csak emmulziónak, mások a szennyezések hatásának tulajdonitották a jelenséget. Sokan mezoform állapotnak vagy fázisnak hivták ezt az állapotot.

A folyadékkristályok tanulmányozása az 1930-as évek elején nagy intenzitással folyt, olyan kutatók érdeklődését ragadta meg, mint Ornstein, Bragg, De Broglie, Max Born stb. 1931-ben Németországban szimpoziumot szerveztek a tárgykör megvitatására. Ennek ellenére az állapot értelmezése terén a következő 25 évben gyakorlatilag semmi sem történt, csak a folyadékkristály-állapotot mutató anyagok számát növelték. A harmincas évek végére ezek a vizsgálatok lekerültek az érdekes kutatások listájáról. Tankönyvek is csak érdekes kuriózumként emlegették, ha egyáltalán megemlitették.

Az 1950-es évek végére azután fordulat következett be. 1958-ban az angol Faraday Társaság szimpóziumot szervezett. Fő előadó Bernal professzor volt. A makromolekulákról tartott előadást. Frank [Fr 58] ismertette a folyadékkristályokra kiépitett rugalmassági elméletét, amely mindmáig az elméleti kutatások alapját képezi. A szimpózium után már mindenki érezte, hogy a folyadékkristályok tanulmányozása elvezet a biofizikai kérdésekhez.

Az angliai Hull Egyetemen már egy tudós csoport foglalkozik a folyadékkristályokkal és 1962-ben G.W. Gray [Gr 62] könyvet jelentetett meg a témáról.

A Szovjetunióban a folyadékkristály kutatásokat felfedezésük óta figyelemmel kisérték, és az Ivanovoi Orvosegyetem kutatócsoportja már 1962-ben a folyadékkristályok biológiai és gyógyászati szerepéről könyvet jelentetett meg, amelyet 1966-ban a folyadékkristályok egyéb sajátságait leiró könyv követett. A folyadékkristályok elméleti kérdéseivel a mágnesesség fizikájából jól ismert Dzsalosinszkij [Dz 70] foglalkozik.

Franciaországban Orsay-ban szerveztek laboratóriumot. Ez a laboratórium Chatelain /1951/ [Cha 51] nyomdokain haladva fénysugarakkal vizsgálja a folyadékkristályokat. Az elméleti kutatások de Gennes irányitásával folynak.

1958-ban Amerikában a Westinghous Kutató Laboratóriumban Fergason, a kenti Állami Egyetemen Glenn Brown, az RCA Laboratóriumban Heilmeier vezetésével indultak meg a kutatások. Fergason 1964-ben már a folyadékkristályok érdekes gyakorlati alkalmazására /optika, hőmérséklet-fluktuációk, gőzök kimutatása stb./ hivja fel a figyelmet. Amikor azután 1968-ban Heilmeier [He 68] a folyadékkristályok ujszerü szerepére mutat rá a kiiró vagy megjelenitő technikában /display devices/, a kutatások e téren még soha nem látott intenzitással indulnak meg. Ma már nehéz lenne olyan fizikai kutatóintézetet találni, ahol ezekkel a kérdésekkel ne foglalkoznának.

Folyadékkristályok biológiai vonatkozásaira példaként emlithetjük, hogy bizonyos élő spermák tisztán folyadékkristály-állapotban vannak. A szervezetek életképességében nagy szerepet játszó koleszteril-éterek folyadékkristályos fázist képeznek. A koleszteril-éterek a gerinces szervezetekben megtalálhatók. Egy felnőtt emberben cca. 150 gr van. Szerepük bizonyos betegségeknél kimutatható, - kristályossá válnak.

A sejtek és szervek több szerkezeti eleme lehet folyadékkristály-állapotban. A sejtmembrán szerkezete, a foszfolipidek folyadékkristályos anyagok.

A velő bár bonyolult szerkezeti felépitésü, eredetét illetően folyadékkristályos. A velő szürke állománya cerebroidokból, foszfátokból, gliceridekből áll, liotróp folyadékkristály. A folyadékkristályok dielektrikumok az idegrendszer vezető utjain. Az idegszálak közül a mielinréteg folyadékkristályos.

A folyadékkristály-állapot értelmezése és az e téren végzett kutatások fontos szerepet játszanak a polimerizációs folyamatok értelmezésében és a müanyaggyártásban is.

Nyilvánvaló, hogy a fizikai kutatások kiterjesztése mind a biológiai, mind az élettelen folyadékkristály-anyagokra ma már szükségszerü, és a fizikai kutatások egy új ágát képviselik.

A folyadékkristályokon végzett kutatások térhóditását jelzi, hogy a témakörrel külön folyóirat foglalkozik. A "Molecular Crystals" cimü folyóirat a második folyadékkristály-konferencia óta "Molecular Crystals and Liquid Crystals" cimen jelenik meg.

A témakörrel kapcsolatban eddig négy konferenciát tartottak. Az elsőt 1965-ben az Ohio Állambeli Kent Egyetemén. Anyagát a Molecular Crystals 1966-os első kötete tartalmazza. A második konferencia ugyanitt volt 1968-ban. Anyaga a Molecular Crystals and Liquid Crystals 7. kötetében /1969/ található. A harmadik konferenciát 1970-ben Berlinben, a negyediket 1971. decemberében Londonban tartották. Más témákkal közösen többször szerepelt konferenciákon. Igy 1969-ben az Amerikai Fizikai Társulat New York rendezett konferenciát "Rendezett folyadékok és folyadékkristályok" cimmel. /J.F.Johnson, R.S. Porter. Liquid Crystals and Ordered Fluids" Plenum Press. New York-London, 1970./

I. FOLYADÉKKRISTÁLYOK CSOPORTOSITÁSA

Folyadékkristályoknak nevezzük azokat az anyagokat, amelyek szerkezetüket és fizikai sajátságaikat illetően a szilárd kristályok és a folyadékok közé sorolhatók. A folyadékkristályok mechanikai tulajdonságaikat illetően a folyadékokra emlékeztetnek, - viszkozitásuk széles intervallumban változik, molekuláik tömegközéppontjának elhelyezkedését a közeli rend határozza meg, optikai sajátságaikat illetően a szilárd testekhez hasonlóan anizotrópok, molekuláik tengelye irány szerint rendezett.

Az anyagok csak egy meghatározott hőmérséklet-intervallumban mutatják ezt a sajátosságot. Ezeket termotróp folyadékkristályoknak hivjuk. Ezeknek az anyagoknak a molekulái többnyire azo, azoxy, anil, koleszteril észterek, stb-ből épülnek fel. A molekulák alakjára a következők mondhatók:

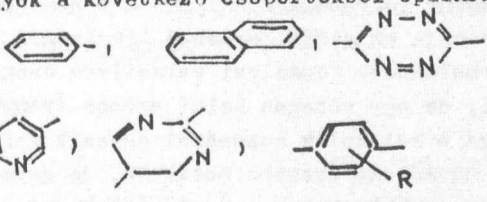
a./ a molekulák hosszukásak, megtört egyenes irányú, lapos egységekből /pl. benzolgyürü/ állanak,

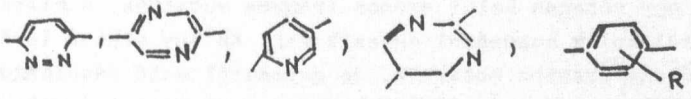
b./ a molekulák a hossztengelyük irányában merevek. /Többnyire kettős kötések találhatók ebben az irányban/,

c./ egyidejüleg erős dipólok és könnyen polarizálható csoportokból állanak.

d./ gyenge dipól csoportok a végeken helyezkednek el.

Termotróp folyadékkristályok a következő csoportokból épülnek fel:

a./ Aromás csoportok:-  ,



R = CH_3, F, Cl, Br, I, NO_2 CN

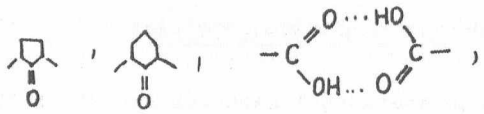
b./ Kapcsoló részek:

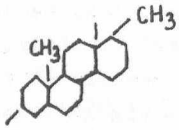
$-/CH_2/_n$, $-O-/CH_2/_n-$, $-CH_2-NH-$, $-CH=N_{\rightarrow O}-$

$-N=N-$, $-N=\underset{\downarrow O}{N}-$, $-CH=CH-$, $-Hg-$, $-CH=N$,

$-S-/CH_2/_n-$, $-C\equiv C-$

c./ Ciklikus csoportok;





d./ Végek:

$CH_3/CH_2/_n$ -, RΘ -, F, Cl, Br, I -, NC -, O_2N - , H_2 N -,

O

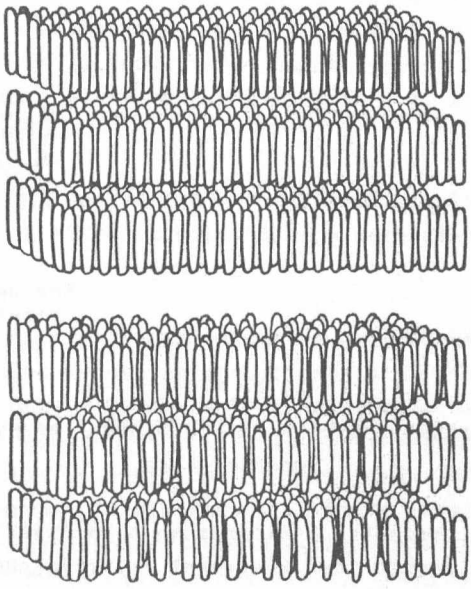
Me_2N -, RCOO -, R-O-C-, CH_3-O-$/CH_2/_n$-O-

R = alkil vagy aromás csoport vagy Li, Na, K, Rb, Cs, Tk,

A folyadékkristályokat G.Fridel [Fr 22] három csoportra osztotta: szmektikus, nematikus és koleszterikus folyadékkristályokra. A gyakorlatban előfordulnak olyan kolloid rendszerek is, amelyek a folyadékkristályok valamelyik csoportjához hasonlóan viselkednek /pl. szappanok vizes oldata/. Ezek a kristályos anyagoknak valamilyen oldata és liotróp folyadékkristályoknak hívjuk őket. Az oldóanyag mennyiségétől függően először szmektikusak, azután nematikusak, végül izotróp folyadékká alakulnak át. Először azonban nézzük meg a főbb csoportok jellemző sajátságait.

1. Szmektikus állapot

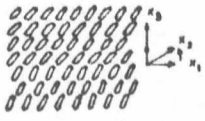
Szmektikus folyadékkristályokban a hosszu, rudalaku molekulák tömegközéppontja egymástól egyenlő távolságra lévő síkokban helyezkednek el. A molekulák tengelyei valamilyen szöget zárnak be ezekkel a síkokkal, de egy rétegen belül azonos irányba mutatnak. A síkok vastagsága a molekulák hosszával egyezik meg. Az egy síkban lévő molekulák ugyan egy irányba mutatnak, de egymástól való távolságuk, tömegközéppontjuk lehet rendezetlen /mint gyufaszálak a dobozban/, vagy rendezett /mint a tekebabák/. Utóbbi esetben az egy síkhoz tartozó molekulák sorban rendezettek. Ezek a síkok a könyv lapjaihoz hasonlóan rétegekben fekszenek egymáson. A szmektikus folyadékkristályokban a molekulák elhelyezkedését az 1. ábrákon mutatjuk be.



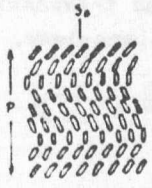
1. a. Ábra

A molekulák elhelyezkedése A típusú szmektikus anyagokban.

Látjuk, hogy szmektikus anyagokban a rendszer transzlációs szimmetr.Á-ja legalább egy dimenzióban elromlik. A rendszert általában egy dimenziós transzlációs rend jellemzi. Számos esetben a molekulák nem merőlegesek az őket elválasztó síkokra, hanem valamilyen szöget zárnak be vele. Ezeket a szerkezeteket az 1. b. Ábrán mutatjuk be.



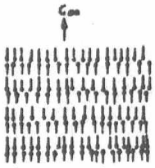
Ferde szmektikus



Csavart szmektikus

1. b. Ábra

/Folytatása a 7.oldalon/



Kettősrétegű
szmektikus

Ferroelektromos
szmektikus

1. b. ábra

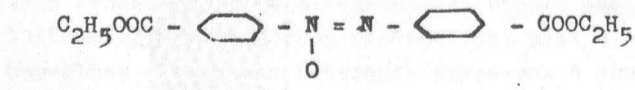
Molekulák elhelyezkedése /B,C,D tipusu/ szmektikus
rendszerekben

Azt mondhatjuk, hogy szmektikus állapotban a hőmérséklet elég magas ahhoz, hogy a sikok között lévő kötéseket szétszaggassa, de nem elégséges a sikok széttépéséhez. Bizonyos esetekben a sikon belüli kötések is szétszakadnak és a sik, mint kétdimenziós folyadék viselkedik. A sikok egyébként is könnyen elcsuszhatnak egymáson.

A molekulák a térben rugalmas rétegeket képeznek, és meghajlitás után a rétegek rugalmasan visszugranak.

A szmektikus elnevezés a görög σμηγμα = szappan szóból származik. Közönséges példa a szmektikus folyadékkristályokra a szappanbuborék. A szappanbuborék belső és külső hártyáját szmektikus folyadékkristály alkotja. A buborék növekedésével intersticiális szappanmolekulák épülnek be a hártyába. A buborék belsejében még vizgőz található.

A szmektikus folyadékkristályok jellegzetes képviselője az etiléter para-azoxy-benzolsav.

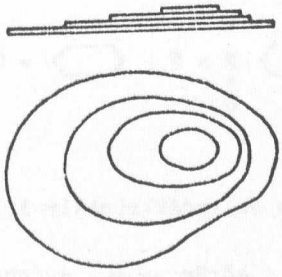


A para-azoxy-benzolsav szilárd kristályai 114°C-on olvadnak meg szmektikus folyadékkristállyá /fk/, és 120°C-on izotróp folyadékká /if/. Hütés során 120°C-on jelennek meg a pálca formáju folyadékkristály-csirák, majd ezek a csirák összeragadnak és u.n. konfokális texturát képeznek.

Ezek polarizációs mikroszkópban keresztezett nikolokkal jól láthatók. /Izotróp fázisban a mikroszkóp látómezeje keresztezett nikolokkal sötét./

Érdekes sajátossága a szfk-nak a lépcsős cseppek képződése. Ha kevés szmektikus állapotot mutató anyagot tiszta sima felületre /csillámlemezre/ cseppentünk, a 2. ábrán látható lépcsős csepp képződik. A lépcsős alakzat a szmektikus fázis réteges szerkezetének következménye. A lépcsők vastagsága az egyedi molekularétegek vastagságának egészszámú többszöröse. A cseppek felületének mechanikai rezgése során megfigyelhető, hogy a rétegek szinte szabadon csuszkálnak egymáson. A rétegek mozgása a szilárd fázis olvadásának pillanatában is megfigyelhető - szétfutnak a felületen.

A szmektikus anyag rendezett tartományai egy tengelyü kristálylemezekkel analóg módon viselkednek a fénysugarakkal szemben. Törésmutatójuk előjele pozitiv.

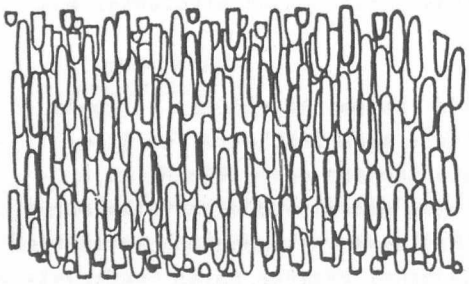


2. ábra

A szmektikus anyag lépcsős cseppjének sematikus rajza.

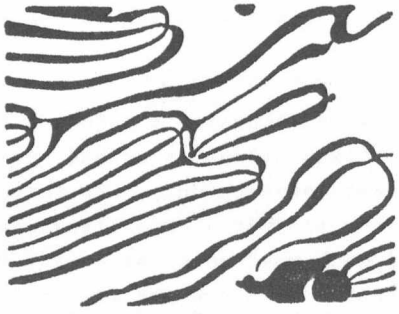
2. Nematikus Állapot

A nematikus folyadékkristályok nem rendezettek olyan magas fokon, mint a szmektikusok. Bár a molekulák nematikus fázisban is hossztengelyükkel párhuzamosan helyezkednek el, de nem rendeződnek síkokban. A molekulák elrendeződését szemléletesen a 3. ábrán mutatjuk be.



3. ábra

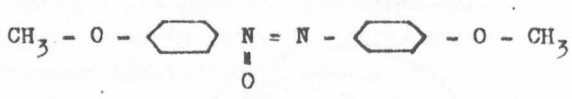
A molekulák elhelyezkedése nematikus anyagban



4. ábra

A nematikus anyagokban polarizációs mikroszkóp segítségével látható fonalak

Láthatjuk, hogy a pálca alaku molekulák tömegközéppontjai rendezetlenek, csak a molekulák hossztengelye rendeződik egy meghatározott irányba. A legismertebb nematikus állapotot mutató anyag a para-azoxy-anizol:



116°C-tól 136°C-ig van folyadékkristály-állapotban.

A nematikus elnevezés a görög νημα = fonal szóból származik. Nematikus folyadékkristályokban ugyanis természetes fényben fonalas képződmények figyelhetők meg. A para-azoxy-anizol fonalas szerkezetét a 4. ábrán mutatjuk be.

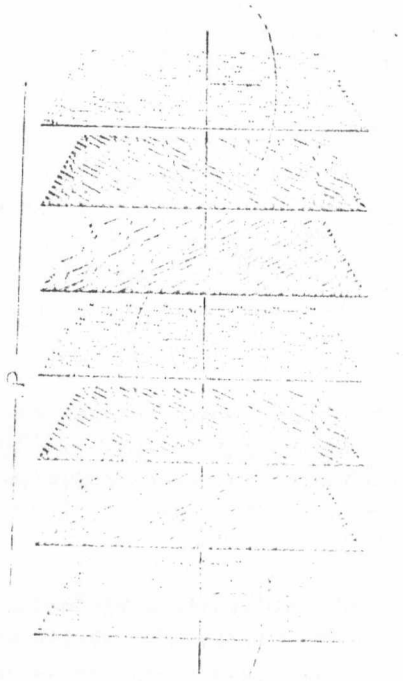
Ezek a fonalak vagy szabadon lebegnek, vagy az anyag tartófelületéhez tapadnak. A fonalak az anyag optikai homogenitásának megszakadását jelzik. A molekulák iránya itt gyorsan változik.

Ezek a fonalak a kristályokban megfigyelhető diszlokációk analógiái, ezért diszinklinációknak is hivják őket. Üveglemezek közé helyezett anyagmintában gyakran merőlegesek az üveglapra és sötét foltok, magok alakjában figyelhetők meg. Polarizációs mikroszkóppal, keresztezett nikolokkal az is megállapitható, hogy ezekből a magokból sötét fonalak indulnak ki. Felületi diszinklinációkat is sikerült megfigyelni.

Teljesen orientált, diszinklinációktól mentes nematikus anyagot a tartó üveglemezek speciális megmunkálásával is előállithatjuk. De elektromos vagy mágneses térrel is rendezhetjük az anyagmintákat.

3. Koleszterikus állapot

A koleszterikus anyagokban a molekulák elrendeződése emlékeztet a szmektikus anyagokra, annyiban, hogy a molekulák síkokban, rétegekben helyezkednek el, de a nematikus anyagokra hasonlitanak abban, hogy a síkban lévő molekuláknak csak az iránya rendezett, a tömegközéppontjuk rendezetlen. A szomszédos síkokban a molekulák iránya sem egyezik meg, azok egymáshoz képest kissé elfordultak. Az elfordulás végül teljes periódust képez. Ezt az elrendeződést mutatjuk be az 5. ábrán.



5. ábra

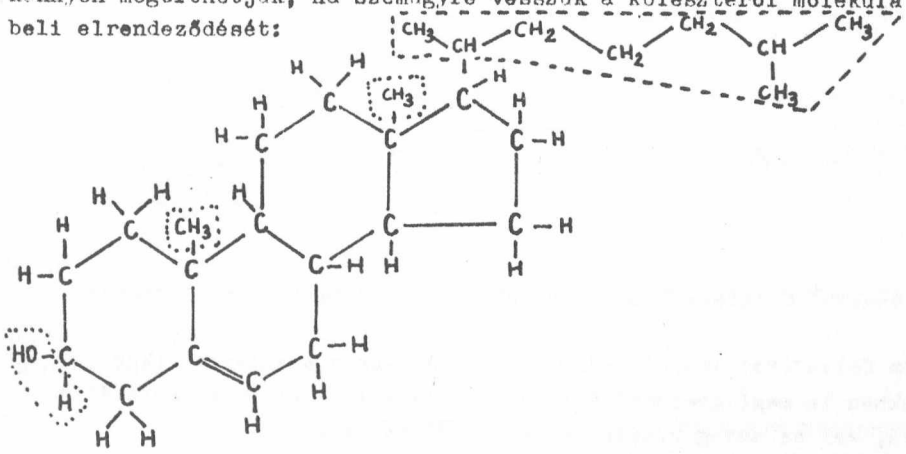
A molekulák elhelyezkedése koleszterikus anyagmintában. A síkokban nematikus szerkezet figyelhető meg.

A molekulák ξ és η főtengelyeinek elfordulását x,y derékszögű koordinátarendszerben

$$\xi = X\cos\frac{2\pi Z}{P} + Y\sin\frac{2\pi Z}{P}\ ,\ \eta = Y\cos\frac{2\pi Z}{P} - X\sin\frac{2\pi Z}{P}$$

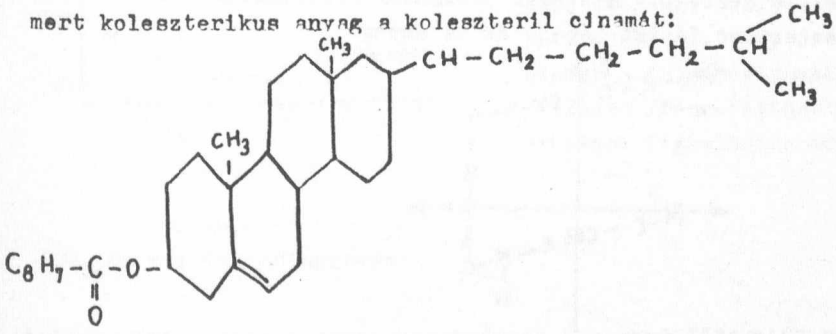
egyenletekkel írhatjuk le, ahol P a spirálperiódus hossza. P határozza meg az anyag réteges szerkezetét. Ebből következik az, hogy amíg szmektikus állapotban a réteg vastagsága egy molekulahossz /20-40 Å/, koleszterikus állapotban $\sim$ 2000 Å.

A molekulák egymáshoz viszonyított elfordulását a szomszédos síkokban könnyen megérthetjük, ha szemügyre vesszük a koleszterol molekula térbeli elrendeződését:

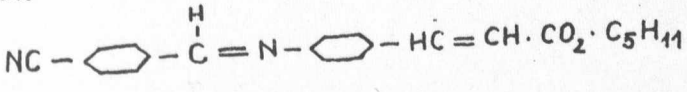


A molekulatörzs sikot képez, de a bekeretezett gyökök kiemelkednek a sikból /fel- vagy lefelé/. Igy a következő rétegben a sűrű elrendeződés céljából a molekulák kénytelenek elfordulni /~15°/.

A koleszterikus elnevezés onnan származik, hogy ezt az állapotot kezdetben a koleszteril-származékoknál sikerült csak megfigyelni. Jól ismert koleszterikus anyag a koleszteril cinamát:



156-197°C hőmérséklet-tartományban mutat koleszterikus folyadékkristály-állapotot.



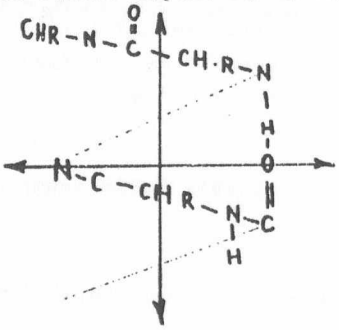
Ma már ismerünk nem koleszteril származékot is, mint az aktiv anil n-/4 dianobenzilidenamino/ cinamát

amely 95-105° C intervallumban mutatja a koleszterikus sajátságokat.

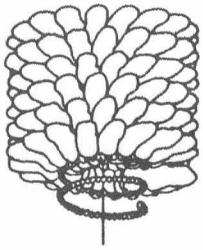
Izotróp folyadékállapotból történő lehülés során a koleszterikus anyagokban is megfigyelhető folyadékkristály-állapotban a konfokális textura, ami az anyag réteges elrendeződését jelzi.

4. Liotróp folyadékkristályok

Sok kolloidrendszer alkot a nematikus, koleszterikus vagy a szmektikus állapothoz hasonló állapotot. Azokat az anyagokat nevezzük liotrópoknak, melyek oldatok formájában mutatják a folyadékkristály-állapotot. Ilyen a szappanok vizes oldata, a dohánymozaik-virus és néhány polipeptid stb. Pl. a poli- L - glutamát dioxánnal megfelelő koncentráció mellett koleszterikus fázist képez. Ez az anyag

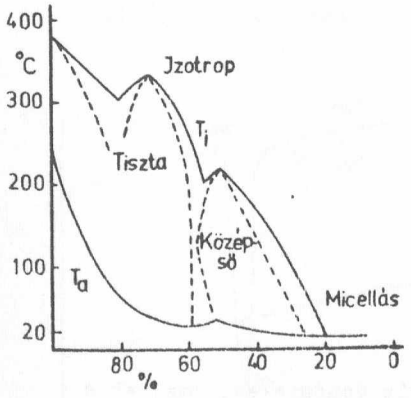


-spirál szerkezetű. R = $-CH_2\ CH_2\ COOCH_2\ C_6\ H_5$



6. ábra
A dohánymozaik-virus szerkezete

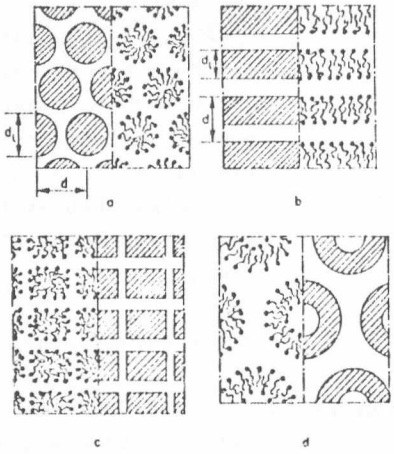
Legismertebb liotróp anyag a káliumoleát. A káliumoleát vizes-alkoholos oldata a kereskedelemben folyékony káliumszappan néven kapható. Ha ilyen anyagot helyezünk a mikroszkóp üveglemezei közé, akkor már néhány óra leforgása után megfigyelhetjük a szmektikus folyadékkristályok képződését.



7. ábra
A $C_{16}K$- víz fázisdiagramja

A T_i vonal felett kis szappankoncentrációnál és magas hőmérsékleten az oldat izotróp, polarizációs mikroszkópban átlátszó. A T_a vonal alatt alacsony hőmérsékleten és magas szappan-/általánosabban lipid-/koncentráció /c/ mellett gélek találhatók. Ebben a fázisban a paraffinláncok rendezetten vagy részben rendezetten helyezkednek el. A T_i és a T_d vonalak között a folyadékkristály-állapotra jellemző /fény-kettőstörés stb./ sajátságok figyelhetők meg.

A folyadékkristály-állapot szerkezetét röntgendiffrakciós vizsgálatokkal állapították meg. /Lásd még IV. 2.1 és V.1. fejezeteket/. Ezeket a szerkezeteket a lipid molekulák feltüntetésével a 8. ábrán mutatjuk be.



8. Ábra

A víz-lipid rendszerek szerkezete.

Az a- a közönső,
b- a tiszta,
c- a derékszögű,
d- a komplex

hexagonális szerkezetet mutatja be.

A legfontosabb liotróp rendszerek a lipid-víz rendszerek, amelyek a biológiai ultrastrukturák elemei.

Ezekkel részletesebben a IV. fejezetben foglalkozunk.

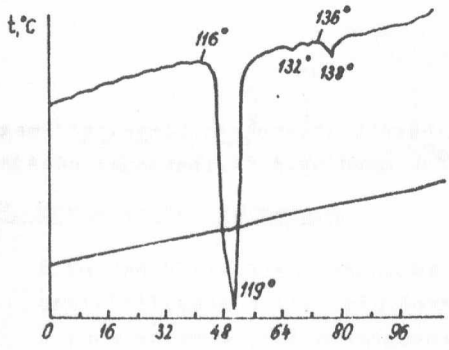
Liotróp folyadékkristályok három komponensű rendszerekben is képződhetnek. Ilyen három komponensű rendszer pl. a szappan - víz - vízben oldhatatlan anyag.

II. FOLYADÉKKRISTÁLYOK FIZIKAI SAJÁTSÁGAI

1. Termikus sajátságok

Mint láttuk, az anyag csak bizonyos hőmérsékleti intervallumban létezhet folyadékkristály-állapotban. Egyes anyagoknál ez az intervallum elég nagy lehet. Pl. n-propil-n-azoxy-cinamát 123-tól 243°C-ig folyadékkristályos állapotban van. Ezzel a 120°C széles intervallummal szemben a metilbenzil-n-aminobenzol-n-oxibenzol mindössze 3°C-os tartományban /174-177°C/ mutatja ezt az állapotot.

Folyadékkristályokban a fázisátmeneteket termogramokkal megfigyelhetjük. A para-azoxy-anizol termogramja a 9. ábrán látható. A differenciális fűtési görbén két éles csucs figyelhető meg 116°C és 136°C-nál.

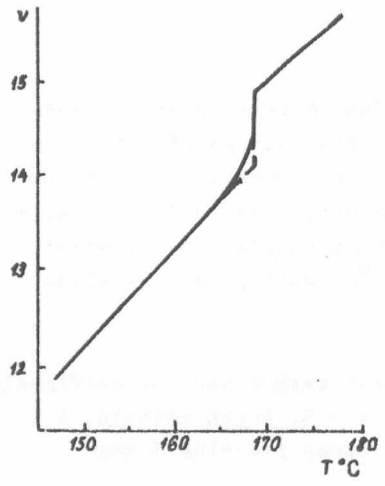


9. ábra
A para-azoxy-anizol termogramja

A 116°C a szilárd kristály-folyadékkristály, a 136°C a folyadékkristály-izotróp folyadék fázisátmenetnek felel meg.

A maximális termikus effektus 119°C és 138°C-nál figyelhető meg. Ezek a fázisátmenetek latenshő-felszabadulással járnak. Az olvadáshő szilárd kristály /szk/-nematikus folyadékkristály /nfk/ átmenetnél 29570 joule/mol, az nfk-izotróp folyadék /if/ átmenetnél 574 joule/mol.

A fajtérfogat változását a 10. ábrán láthatjuk para-azoxy-fenetol esetében. Az ugrás 165°C-nál elsőrendü, az nfk-if fázisátmenetnél lép fel.



10. Ábra

A fajtérfogat változása para-azoxy-fenotolnál a hőmérséklet függvényében.

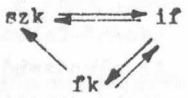
A fajtérfogat változása $\Delta V/V$ nematikus-izotróp átmenetnél 0,6 %. Szilárd-nematikus átmenetnél $\Delta V/V = 8,5$ %.

Azokat az anyagokat, amelyek mind felmelegítés, mind lehűtés során mutatják a folyadékkristály-állapotot, enantiotrópoknak hívják. Ezeknél a fázisátmenet:

$$szk \rightleftharpoons fk \rightleftharpoons if$$

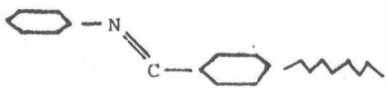
sémával jellemezhető. Ilyen anyag a para-azoxy-anizol, para-azoxy-fenetol, aniszaldazin, etiléter para-azoxy-benzolsav stb.

Bizonyos anyagoknál a fk állapot csak túlhűtött állapotban figyelhető meg. Ebben az esetben a fk állapotot monotropnak mondjuk. A fázisátmenet sémája:



Erre az átmenetre a koleszterilacetát lehet példa. Szilárd kristályai 114°C-on hirtelen megolvadnak if-á. Ha ezt az if-ot nagyon lassan hűtjük le, az fk-állapot nem jelenik meg, ha hirtelen hűtjük le, 90°C körül az anyagminta folyadékkristályos lesz. Melegítés esetén az fk 114°C-on ismét megolvad if-á.

Bizonyos anyagok, mint az



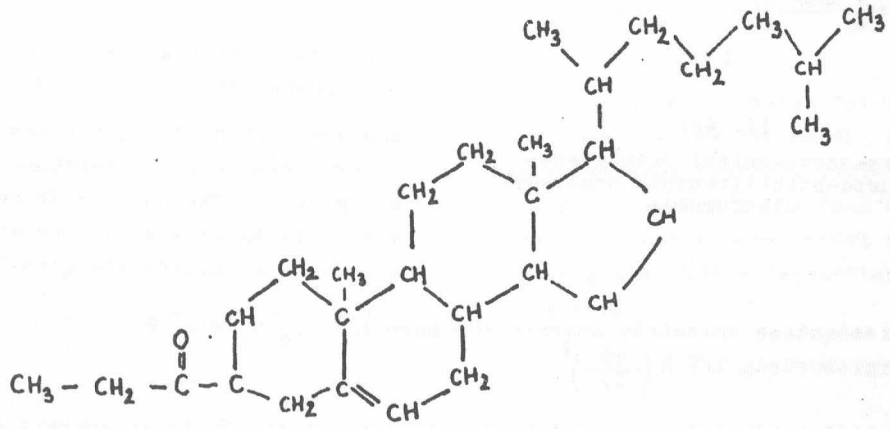
n,n'-nonoxibenzaltoludin 70-73°C-ig szmektikus, 73-76°C-ig nematikus folyadékkristály-állapotot mutat.

A fázisátmenetek a

$$sz \rightleftarrows szfk \rightleftarrows nfk \rightleftarrows if$$

sémával jellemezhetők. Hardy [Ha 70] és munkatársai szerint a koleszteril-propinát mindhárom folyadékkristály-állapotot felveszi.

$T < 88^{\circ}C$ szilárd, 88-96,8°C tartományban koleszterikus, 96,8-113,5°C között nematikus állapotot mutat. Szerkezeti képlete:

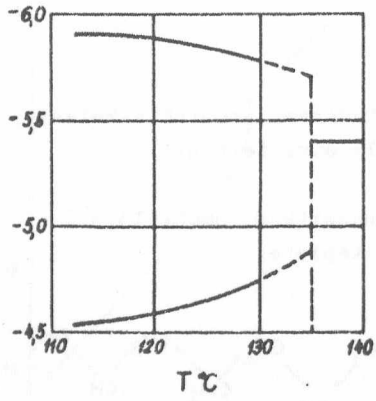


2. Mágneses tulajdonságok

A folyadékkristályok mágneses szempontból anizotrop anyagok. Szuszceptibilitásuk a tér irányában és rá merőleges irányban különböző. A para-azoxy-anizol diamágneses szuszceptibilitásának hőmérséklet-függését a 11. ábrán mutatjuk be.

Erős mágneses tér hatására a molekulák hossztengelye a tér irányába áll be. Ezért mágneses térrel az anyagminta rendezhető.

Üveglapokhoz a molekulák erősen hozzákötődnek. Így üveglapok közé helyezett fk csak meghatározott nagyságu mágneses térrel rendezhető.



11. ábra

Para-azoxy-anizol diamágneses szuszceptibilitásának hőmérséklet-függése

Nematikus folyadékkristályoknál az a d_k kritikus rétegvastagság, amelyeknél a molekulák még nem rendeződnek H mágneses tér hatására

$$d_k \, H = \text{állandó}$$

összefüggés alapján számítható. A nem rendezett anyag vastagsága az üveg mellett H = 1260 Gauss esetén még 0,01 mm.

Ezt a jelenséget a következőképpen értelmezhetjük:

mágneses tér hatására a molekulák elfordulnak, ezek makroszkópikus energiát képviselnek. Ez az energia a diamágneses anizotróp energiából és a torziós energiából áll.

A diamágneses anizotróp energia sűrűsége $1/2 \; \chi_a H^2 \sin^2 \theta$. A torziós energiasűrűség $1/2 \; K \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2$

A faltól x távolságban a molekulák elhajlásszögét, θ -át az energia minimalizálásával kaphatjuk meg. Kvalitative a fal egységnyi felületére eső energia

$$E = \frac{1}{2} \; \chi_a H^2 \, d + \frac{1}{2} K \frac{1}{d^2} \; d$$

Ha d szerint minimalizálunk

$$d \, H \approx \sqrt{\frac{K}{\chi_a}}$$

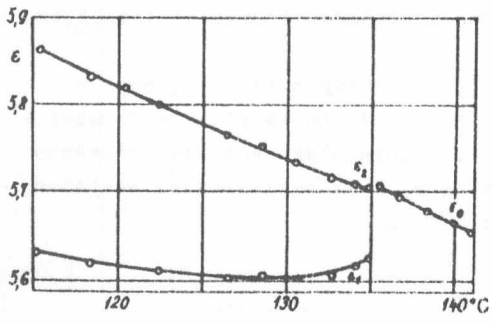
kifejezésre jutunk. Hasonló kifejezést kapunk elektromos tér esetére is.

Szmektikus fk-ok nagy viszkozitásuk miatt 30000 G-ig nem orientálhatók mágneses térrel.

Forgó mágneses térrel folyadékkristályok forgathatók.

3. Elektromos sajátosságok

Folyadékkristályok dielektromos anizotrópiája pozitiv és negativ is lehet. Ezt a molekulák dipól momentumának iránya határozza meg. A para-azoxy-anizol dielektromos együtthatóját a 12. ábrán mutatjuk be.



12. ábra

Para-azoxy-anizol dielektromos állandójának hőmérsékletfüggése.
ε_1 a molekulatengely irányában,
ε_2 a rá merőleges irányban mért értékeket jelölik

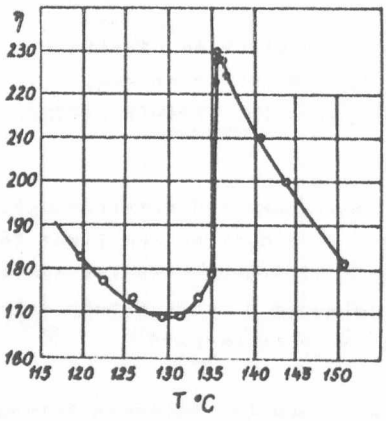
Láthatjuk, hogy a dielektromos állandó értéke csökken nematikus fázisban a hőmérséklet emelkedésével. Ez a jelenség a rendezettség csökkenésével értelmezhető.

Az elektromos tér hatására folyadékkristályokban a legkülönbözőbb optikai effektusok hozhatók létre. Ezek a gyakorlati alkalmazások szempontjából igen fontosak, ezért ezekkel részletesen külön fejezetben foglalkozunk.

4. Viszkozitás

A folyadékkristályokban, mint az izotróp folyadékokban, a viszkozitás a széles hőmérséklet-intervallumban a hőmérséklettel lineárisan változik. Az fk-if fázisátmenet közvetlen környezetében azonban éles ugrás következik be.

Para-azoxy-anizol esetében a viszkozitás hőmérsékletfüggését a 13. ábrán mutatjuk be.



13. ábra

A para-azoxy-anizol viszkozitásának hőmérsékletfüggése

Mihajlov és Cvetkov [Mi 37] mágneses és elektromos térben vizsgálták a viszkozitást. Megállapitották, hogy kapillárisra merőleges mágneses térben a kapillárisban "folyó" nematikus anyag /para-azoxy-anizol/ folyásideje megnövekszik. Párhuzamos tér hatására a folyásidő lecsökken.

Ez a jelenség arra utal, hogy a viszkozitás anizotróp - a viszkozitás a molekulák tengelye irányában kisebb. Para-azoxy-anizol esetében 122°C-on:

η_1 = 0,024 poisse, ha a molekulák tengelye párhuzamos a kapilláris tengelyével, a kifolyás irányával,

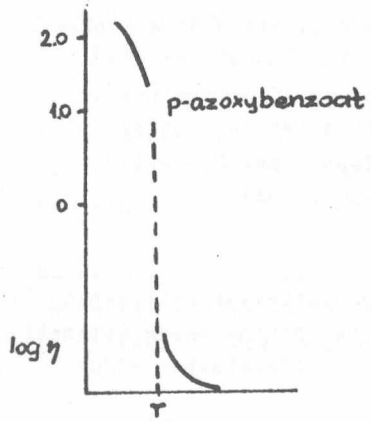
η_2 = 0,092 poisse, ha a molekulák párhuzamosak a folyássebesség gradiensével,

η_3 = 0,034 poisse, ha a molekulák merőlegesek a sebességvektor irányára és a folyássebesség gradiensének vektorára.

A koleszterikus anyagok viszkozitása a nematikusokéval analóg viselkedést mutat.

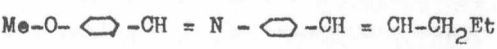
A szmektikus anyagok viszkozitása lényegesen nagyobb anizotrópiát mutat, mint az egyéb folyadékkristályoké. A síkok egymáson könnyen elcsuszhatnak, igy ebben az irányban a viszkozitás kicsiny, mig a síkokra merőlegesen rendkivül nagy, - ebből az irányból a rendszer kristályos anyaggal közel ekvivalens.

Az etil p-azoxy-benzoát 114°-on olvad, enantiotróp szmektikus mezofázist alkot, 120°C-on izotróp folyadékká válik. Viszkozitásának hőmérséklet-függését a 14. ábrán mutatjuk be. Láthatjuk, hogy itt csak egy hirtelen csökkenés lép fel, maximum nélkül.



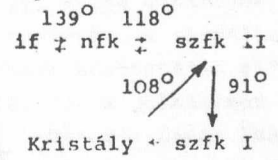
14. ábra
P-azoxy-benzoát viszkozitása

Vorländer [Vo 33] vizsgálta a etil p-/4 metoxy-benziliden-amino/ cinamát

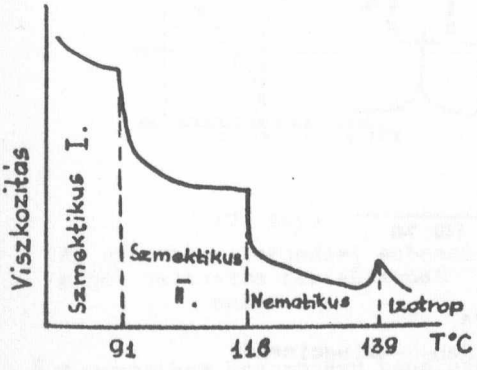


viszkozitásának hőmérsékletfüggését, és a 15. ábrán látható hőmérséklet-függést tapasztalt.

A következő fázisátmenet-diagrammal jelezhetjük a folyamatokat:



Hasonló több lépcsős viszkozitásgörbét más anyagoknál is sikerült kimutatni. A viszkozitásanomáliák elméleti értelmezése az fk-if átmenet közelében nagyban elősegitené a folyadékkristály-állapotok természetének megértését.



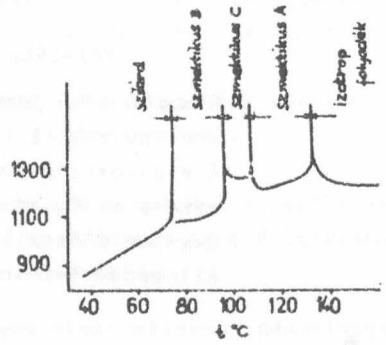
15. ábra
Etil p-/4-metoxy-benziliden-amino/ cinamát viszkozitásának változása a hőmérséklettel

5. A fajhő

Eddig még alig végeztek fajhőméréseket a mezomorf fázisátmenetek környezetében. Annyit azonban az eddigi mérések is mutatnak, hogy az átmeneti hő nematikus-izotróp folyadék, szmektikus-izotróp folyadék átmenetek esetében kisebb mint szilárd-folyadékkristály átmeneteknél. Etil-p-azoxy-benzoát esetében az átmeneti hő 114° C-nál, szilárd-szmektikus átmenetnél 14,3 cal/g, míg szmektikus-if átmenetnél 3,8 cal/g. Nematikus-if átmenetnél még kisebb értékeket kaptak: para-azoxy-anizolnál 1,6 cal/g, para-azoxy-fenetolnál 2,9 cal/g. A fajhőváltozás /if fajhője kisebb/ p-azoxy-anizolnál

$$\Delta C_p = 0{,}037 \text{ cal/g és } \Delta C_v = 0{,}016 \text{ cal/g.}$$

Több fázisátmenettel rendelkező n-amil,4-n-dodeciloxy-benziliden-4--aminocinamát fajhőjét a 16. ábrán mutatjuk be. Néhány anyag átmeneti hőmérsékletét, entalpiáját és entropiáját az I. függelékben adjuk meg.



16. ábra

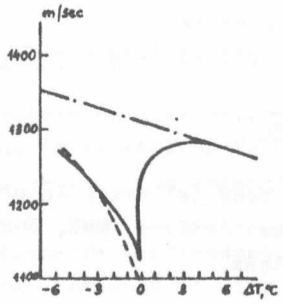
n-amil,4-n-dodeciloxy-benziliden-4-aminocinamát fajhője a hőmérséklet függvényében

6. Ultrahang hatása folyadékkristályokra

Ultrahang-besugárzás hatására / $\nu \sim 1{,}8$ MHz/ erősen megváltozik a nematikus folyadékkristályok texturája. A nematikus fonalak mozogni kezdenek. Egyesek összekapcsolódnak, mások szétszakadnak. Nagy intenzitású besugárzás hatására sejtszerű textura alakul ki. A nematikus sávok mozdulatlan sejtekre szakadnak.

Az ultrahang intenzitásának változtatásával vékony, különböző áteresztő képességü folyadékkristály-sávok állithatók elő. A folyadékkristályokat felhasználják ultrahang-tér feltérképezésére, illetve lefényképezésére.

Érdekes az ultrahangok terjedési sebességének és abszorbciójának viselkedése a hőmérséklet függvényében, folyadékkristályokban. Ezek a mennyiségek anomálisan viselkednek az fk-if fázis átmeneténél.



17. ábra

Az ultrahang terjedési sebességének változása fázisátmenet során

Mint a 17. ábrán láthatjuk, para-azoxyanizol esetében az anomális viselkedés az átmeneti hőmérséklet előtt 2-3°C-al kezdődik. Ezt a jelenséget Kapusztyin [Ka 71] , Maier - Saupe [Ma 61] molekuláris statisztikus elmélete segitségével a következőképpen értelmezte. A belső energiaváltozás nematikus U_n és izotróp folyadék U_i fázisátmenet során

$$U = U_n - U_i = \frac{1}{2} \frac{N_A A}{m V_n^2} S^2$$

egyenlettel irható le.

S a nematikus hosszútávú rend paramétere, m közeli rend paramétere. N_A Avogadro szám. V_n nematikus anyag fajtérfogata. Ezekután a fajhő változást

$$\Delta C_v = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_v = - \frac{N_A A}{m V_n^2} \frac{S}{1+2\alpha_n T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

összefüggés adja meg.

Ismert termodinamikai összefüggések felhasználásával a

$$c_v = \frac{\alpha^2 T}{\rho\beta\gamma(\gamma-1)} \quad , \quad c^2 = \frac{1}{\rho\beta} \quad \text{és} \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_p^i + \Delta c_p}{c_v^i + c_v}$$

$$\frac{c_n^2 \alpha_n^2}{\gamma_n(\gamma_n-1)} - \frac{c_i^2 \alpha_i^2}{\gamma_i(\gamma_{i+1})} = \frac{N_A B k_e S}{Mm\ 1+2\alpha_n T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)$$

összefüggésre jutunk. Itt $B = A/T_k U^2 n k_B$, M a molekulasuly, α_n és α_i a hőkitágulási együttható. /n/ nematikus és /i/ izotróp állapotban. Az i index-szel jelölt mennyiségek izotróp állapotból az illető hőmérsékletre extrapolált mennyiségeket jelölik. A kisérleti adatokkal a 17. ábrán hasonlitottuk össze a számitott /szaggatott vonal/ értékeket. Hasonló egyezés adódott p-azoxy-fenetolra is.

7. Hosszútávú rendparaméter nematikus állapotban

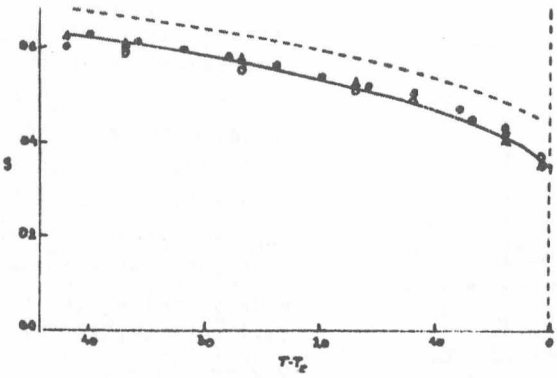
A folyadékkristályokat nagyfoku orientációs rend jellemzi. Az orientációs rendet számos kisérleti módszerrel /kettőstörés, MMR, ESR, infravörös, diamágneses anizotrópia/ vizsgálták.

A hosszútávú rendparaméteren

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2\theta - 1 \rangle$$

mennyiséget értjük, ahol θ a molekulák hossztengelyének elhajlását jelöli a folyadékkristály kitüntetett irányához képest. Tökéletes rendezettség esetében S = 1, izotróp folyadékfázisban S = 0. Kisérletek tanusága szerint S értéke nematikus fázisban monoton csökken, amint a hőmérséklet az nfk-if fázisátmeneti hőmérséklethez /T_c/ közeledik. A T_c hőmérsékleten elsőrendü fázisátmenet megy végbe, és S értéke hirtelen nullára esik le.

A rendparaméter hőmérsékletfüggését a 18. ábrán mutatjuk be.



18. ábra

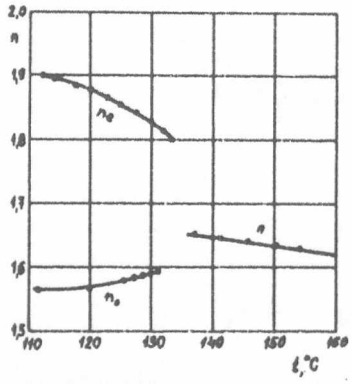
A hosszútávú orientációs rendparaméter para-azoxy-anizolban.
--- a Chandrasekhar elmélete, ... a Maier és Saupe elmélete, ESR,
—— az optikai mérések alapján kapott értékeket jelöli.

8. Folyadékkristályok optikai tulajdonságai

Polarizációs mikroszkóppal könnyen meggyőződhetünk arról, hogy a nematikus és szmektikus folyadékkristály optikailag úgy viselkedik, mint a háromdimenziós kristályráccsal rendelkező kvarc.

A rétegekre merőlegesen áthaladó fény sebessége kisebb, mint a párhuzamos irányban. A fény kisebb sebességgel halad a molekulatengelyek irányában, mint rá merőlegesen. Ezért azt mondjuk, hogy a szerkezet optikailag pozitív. A koleszterikus folyadékkristályok a nematikus és szmektikusokkal szemben optikailag negatívak. A molekularétegre merőlegesen beeső fénysugárnak a sebessége nagyobb.

A folyadékkristályok kettőstörések, azaz az anyagmintára eső fehér fény két egymásra merőlegesen polarizált komponensre válik szét. A folyadékkristály-állapot kimutatásának legegyszerűbb módszere a kettőstörés észlelése. A para-azoxy-anizol törésmutatóját a hőmérséklet függvényében a 19. ábrán mutatjuk be.



19. Ábra

P-azoxy-anizol törésmutatója a hőmérséklet függvényében

Ha lineárisan polarizált fény koleszterikus anyag molekularétegein merőlegesen halad át, a fény elektromos vektora fokozatosan elforog a spirális mentén. Ezért a polarizáció síkja /amit az elektromos vektor és a haladás iránya jelöl ki/ is elforog, az elfordulás mértéke az anyag vastagságával arányos. Az ilyen anyagokat, amelyek így elforgatják a polarizáció síkját, optikailag aktívaknak hívják.

Egy kvarc kristály a polarizáció síkját 20^0/mm-rel fordítja el. Az optikailag aktív koleszterikus anyag 18000 fok/mm-rel /azaz 50-szer/ forgatja el. Egyelőre a folyadékkristályok az optikailag legaktívabb anyagok.

Koleszterikus folyadékkristályok cirkuláris dikroizmust mutatnak. Azaz, ha közönséges fehér fény esik ilyen anyagra, a fény két komponensre bomlik szét. Az egyik elektromos vektora az óramutató járásával egyezően, a másik ellenkezőleg forog. Egyes anyagokon csak az egyik komponens tud keresztül haladni.

A koleszterikus folyadékkristály szerkezete igen érzékeny minden zavaró szennyezésre és hőmérsékleti eltérésre.

a./ Hőmérséklet különbség mérése

A legtöbb koleszterikus anyag folyadékállapotban színtelen, de legkülönbözőbb színűvé válik, amint a folyadékkristályos állapoton keresztül fokozatosan hűtjük le. Először ibolya, aztán kék, zöld, sárga, vörös és végül ismét színtelenné válik, mert a reflektált szín már az infravörösbe megy át. További hűtés után az anyag szmektikus fázisú lesz, ami szintén színtelen.

A koleszterikus anyagoknál egy bizonyos színhez egy hőmérséklet tartozik. Megfelelő koleszterikus anyagok összekeverésével szinte tetszőleges hőmérséklet-szín összefüggés állítható elő. Ilyen anyagok hőmérsékletmérésre használhatók. Koleszterikus anyagok kombinációjával már sikerült -20°C-+250°C intervallumban mérni a hőmérsékletet színhatás alapján. Ha vékonyfilm-alakban készítjük el az anyagot, egy felületen a különböző irányokban letapogatjuk a hőmérsékletkülönbségeket. A gyógyászatban pl. a bőrfelületre téve letapogathatjuk az ér, arteriák vagy egyéb beljebb lévő részek hatását /melyek különbözőképpen vezetik a hőt a szövetekbe/. De felhasználhatjuk ezeket az anyagokat integrált áramkörök hibáinak kimutatására és a mellrák detektálására is.

b./ Gőzök kimutatása

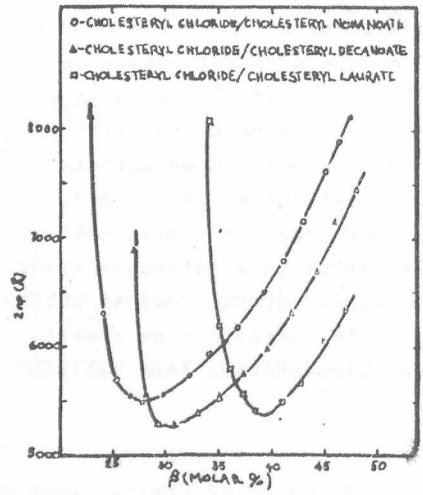
Egy kis gőz hozzáadásával megváltozik a koleszterikus folyadékkristály molekuláinak alap-elrendeződése és ezen keresztül a fényreflektáló tulajdonsága. Ha a folyadékkristály oldja a gőzt, az elszíneződés reverzibilis. Ha a gőz reakcióba lép vagy reakciót indít el a folyadékkristály molekuláival, a színváltozás maradandó. Így egy milliomodnyi gőzarány kimutatható.

A folyadékkristályoknak ezt a tulajdonságát a gázkromatográfiában is hasznosíthatják.

c./ A koleszterikus spirál hosszának függése a komponensek arányától

Az eddig elmondottakat lényegében úgy foglalhatnók össze, hogy a hőmérsékletváltozás, szennyezés, nyírás /ennek hatását könnyű belátni/ megváltoztatja a koleszterikus anyag periódus hosszát. A koleszterikus anyag periódus hossza azonban függ az anyag kémiai összetételétől. Példaként a koleszteril klorid és a karboxid észterek $/C_{27}H_{45}OCO\ /CH_2/_x\ CH_5/$ keverékét említhetnénk. Ezt Adams [Ad 69] vizsgálta koleszteril /x=7/ nonanoat, dekanoat és /x=10/ lauráttal képezett keverék esetében.

A 20. ábrán a spirál hosszát a koleszterilklorid molszázalékának függvényében ábrázoltuk.



20. Ábra

A spirál hossza a koleszterilklorid molszázalékának függvényében

A megfelelő periódushossz előállításának az elektrooptikai effektusok esetében is nagy a jelentősége. Egyrészt azért, hogy a megfelelő színeket modulálhassuk, másrészt, hogy lehetőleg kis terekkel érjük el a megfelelő hatásokat. /Lásd később./

9. A folyadékkristályok elméletének néhány vonása

A folyadékkristályok fizikai sajátságait két elmélettipussal értelmezzük: statisztikus és rugalmassági elmélettel.

a/ A statisztikus elmélet

Keesom [Ke 21] és London [Lo 37] munkáiból már régóta tudjuk, hogy az organikus molekulák között diszperziós, dipól-dipól, indukciós és taszító kölcsönhatások hatnak. Egy molekulapár kölcsönös potenciális energiája a molekulák orientációjának függvénye. A molekulák orientációját a molekulákat összekötő $\overline{r}_{ij}$ rádiuszvektorhoz viszonyítjuk. Az átlagos orientációs energia meghatározásánál az $\overline{r}_{ij}$ lehetséges irányaira átlagolni kell. Az fk-ok eloszlásfüggvénye anizotróp. /Landau-Lifsitz./ Az orientált nematikus állapot eloszlásfüggvénye hengerszimmetrikus. /Maier és Saupe [Ma 61] gömbszimmetrikus eloszlásfüggvénnyel számoltak./

1. Dipól-dipól kölcsönhatás

Ha a molekulák dipól momentuma a hosszanti tengelyük irányába mutat, két /i és j/ azonos/u momentumu dipólnak tekinthetjük őket, és a kölcsönhatási energiájuk az

$$U_{ij}^{dip} = \frac{u^2}{r_{ij}^3} / \bar{e}_i\bar{e}_j - 3\left(\bar{e}_i\bar{e}_{rij}\right)\left(\bar{e}_j\bar{e}_{rij}\right) /$$

összefüggésel adható meg. $\bar{e}_i, \bar{e}_j$ és $\bar{e}_{rij}$ a dipólok és a rádiusz-vektor egységvektorai. Ha a koordináta-rendszer z tengelyét a molekulák átlagos irányába vesszük fel és polár koordinátákra térünk át, a Θ_i és Θ_j szögben álló dipól pár átlagos potenciális energiájára

$$U_{ij}^{dip} = -\frac{2/u^2\ D}{r_{ij}^3} \cos\Theta_i \cos\Theta_j$$

kifejezés adódik.

$$D = \frac{1}{2} /3\ \gamma_{rij}^2 - 1 /.$$

γ_{rij} az $\bar{e}_{rij}$ z irányú iránykoszinusza.

$$\bar{e}_{rij} = \left(\alpha_{rij}, \beta_{rij}, \gamma_{rij}\right)$$

Gömb-szimmetria esetén $D = 0$ és $U^{dip} = 0$.

2. Diszperziós energia

Diszperziós energia meghatározásához általában a molekulához három egymásra kölcsönösen merőleges dipól oszcillátort kellene rendelnünk. Chandrasekhar [Ch 70] után mi itt csak egy, a molekula hossztengelyével párhuzamos oszcillátort rendelünk hozzá. Ekkor a két dipól oszcillátor kölcsönhatási energiája

$$V_{ij} = \frac{q^2}{r_{ij}^3} / \bar{r}_i\bar{r}_j - 3\left(\bar{r}_i\bar{e}_{rij}\right)\left(\bar{r}_j\bar{e}_{rij}\right) /$$

összefüggéssel adható meg. q az $\bar{r}_i$ és $\bar{r}_j$ helyvektoru pontban található töltés.

Mivel V_{ij} az $\bar{e}_i$ és $\bar{e}_j$ páratlan függvénye, az elsőrendű perturbációs energia eltűnik és a másodrendű, vagyis diszperziós energiára - f erősségű harmónikus oszcillátorokat feltételezve - az

$$U_{ij}^{disp} = -\frac{g}{r_{ij}^6} / \bar{e}_i\bar{e}_j - 3(\bar{e}_i\bar{e}_{rij})(\bar{e}_j\bar{e}_{rij}) /^2$$

kifejezés adódik.

Itt $g = \frac{g\hbar}{8}\left(\frac{f}{m}\right)^{1/2} \alpha^{3/2}$

mennyiséget jelöli.

Az $\bar{r}_{ij}$-re való átlagolás után polárkoordinátákra áttérve és Ø szerint átlagolva a θ_i és θ_j szögekbe álló molekulapár diszperziós energiájára

$$U_{ij}^{disp} = -\frac{q}{r_{ij}^6}\left[\left(\frac{3\overline{\gamma_{rij}^2}-2}{2} + \frac{9}{2}\overline{\alpha_{rij}^4} + \frac{9}{2}\overline{\alpha_{rij}^2\beta_{rij}^2}\right)\times\right.$$

$$\times(1 - \cos^2\theta_i - \cos^2\theta_j + \cos^2\theta_i\cos^2\theta_i)$$

$$+ 9\,\overline{\alpha_{rij}^2\gamma_{rij}^2}(\cos^2\theta_i + \cos^2\theta_j)$$

$$\left. + (1 - 6\overline{\gamma_{rij}^2} - 18\,\overline{\alpha_{rij}^2\gamma_{rij}^2} + 9\,\overline{\alpha_{rij}^4})\cos^2\theta_i\cos\theta_i\right.$$

kifejezést kapjuk. Itt α a polarizálhatóságot jelöli. Ha a két molekula párhuzamosan áll egymás után

$$\gamma_{rij} = 1, \quad \alpha_{rij} = \beta_{rij} = 0, \quad \cos\theta_i = \cos\theta_j = 1$$

$$U_{ij}^{disp} = -\frac{4g}{r_{ij}^6}$$

Ha egymás mellett párhuzamosan állnak

$$\cos\theta_i=\cos\theta_j=1, \quad \gamma_{rij}=0 \text{ és}$$

$$U_{ij}^{disp} = -\frac{g}{r_{ij}^6}$$

Ha a két molekula az összes lehetséges irányt felveszi

$$\gamma_{rij}=1, \quad \alpha_{rij}=\beta_{rij}=0, \quad \overline{\cos^2\theta_i}=\overline{\cos^2\theta_j}=\frac{1}{3} \text{ és}$$

$$U_{ij}^{disp} = -\frac{2g}{3r_{ij}^6}$$

3. Indukciós kölcsönhatás

Az i dipólus a j molekula helyén E_j teret indukál, az ebből származó kölcsönhatási energia

$$U^{ind}/\mu_i\ \alpha_j/=-\frac{1}{2}\alpha_j E_j^2$$

$$=-\frac{1}{2}\alpha_j\frac{\mu_i}{r_{ij}^6}\left/\bar{e}_i\bar{e}_j-3\left(\bar{e}_j\bar{e}_{rij}\right)\left(\bar{e}_j\bar{e}_{rij}\right)\right/^2$$

egyenlettel adható meg.

$$U_{ij}^{ind} = U^{ind}/\mu_i\ \alpha_j/ + U^{ind}/\mu_j\ \alpha_i/$$

Ezek az összefüggések alakilag az előbbiekkel megegyeznek, az előbbi diszperziós energiához hasonló összefüggésre jutunk azzal a különbséggel, hogy a g paraméter helyett α/μ^2 szerepel.

4. A taszitás energiája

Gömbszimmetrikus töltéseloszlással rendelkező atomok között a taszitó energia bexp/-ar/ alakú. Az fk-ok molekulái nem tekinthetők gömbszimmetrikusnak. Itt három töltéssel rendelkező ponttal helyettesitjük őket. A molekula két végén lévő töltést egymással egyezőnek, a közepén lévőt ettől különbözőnek vesszük fel.

Megmutatható [Ch 70] , hogy az átlagos taszitási energia

$$U_{ij}^{t} = R_{oi} + R_{2i}\cos^2\theta_j + R_{4i}\cos^4\theta_j$$

összefüggéssel jellemezhető. A cos függvény csak páros hatványokban fordul elő, és az összefüggés θ_i és θ_j-ben szimmetrikus.

5. Az orientációs potenciális energia

A teljes kölcsönhatási energiára nematikus fázisban az eddigi összefüggések felhasználásával

$$U_{ij} = -\left[\frac{g+\alpha\mu^2}{r_{ij}^6}\left(\frac{\overline{3\gamma_{rij}-2}}{2} + \frac{9}{2}\overline{\alpha_{rij}^4} + \frac{9}{2}\overline{\alpha_{rij}^2\,\beta_{rij}^2}\right)\left(1-\cos^2\theta_i\right)\right.$$

$$\left. + 9\overline{\alpha_{rij}^2\,\gamma_{rij}^2}\cos^2\theta_i\right\} - R_{oi}\Big] - \left[\frac{\mu^2}{v_{ij}^3}\left(3\overline{\gamma_{rij}^2}-1\right)\cos\theta_i\right]\cos\theta_i$$

$$- \left[\frac{g+\alpha\mu^2}{r_{ij}^6}\left\{\left(\frac{\overline{3\gamma_{rij}^2-2}}{2} + \frac{9}{2}\overline{\alpha_{rij}^4} + \frac{9}{2}\overline{\alpha_{rij}^2\,\beta_{rij}^2}\right)\left(\cos^2\theta_i-1\right)\right.\right.$$

$$\left.\left. + 9\,\overline{\alpha_{rij}^2\;\;\gamma_{rij}^2} + \left(1-6\,\overline{\gamma_{rij}^2}-18\alpha_{rij}^2\,\overline{\gamma_{rij}^2} + 9\,\overline{\gamma_{rij}^4}\right)\cos^2\theta_i\right\}\right.$$

$$\left. - R_{2i}\right]\cos^2\theta_j + R_{4i}\cos^4\theta_j + \ldots\ldots$$

kifejezés adódik. Az i molekula teljes kölcsönhatási energiája a szomszédjaival

$$U_i = -/U_o + u_2\cos^2\theta_i + u_4\cos^4\theta_i/$$

alakban irható.

Az orientációtól függő kölcsönhatási energiára pedig a

$$U_i = -V^{-3}\left[B\,s_1\,\frac{3x_i^2-1}{2} + D\left(s_1\,\frac{5x_i^4-1}{4} + s_2\,\frac{3x_i^2-1}{2}\right)\right]$$

$$= -V^{-3}\,/a'x_i^4 + b'x_i^2 + c'/ = k_BT\,ax_i^4 + bx_i^2 + c$$

kifejezés adódik, ahol az

$$x_i = \cos\Theta_i$$

$$a' = \frac{5}{4}\,D\,S_1,\quad b' = \frac{3}{2}\,/BS_1 + DS_2/,\quad c' = -\frac{1}{4}\,/2BS_1 + D/S_1 + 2S_2$$

$$S_1 = S = \frac{\overline{3x^2}-1}{2}$$

$$S_2 = \frac{\overline{5x^4}-1}{2}$$

jelöléseket alkalmaztuk. Láthatjuk, hogy az $S_1 = S$ rendparaméter mellett még egy S_2 rendparaméter is megjelenik.

A B és D mennyiségek függetlenek a térfogattól és a hőmérséklettől.

Ezekután az orientációs rendből származó belső energia az

$$U_s = \frac{1}{2}\,N\overline{U_i} = -\frac{1}{2}\,Nk_BT\,/a\,\overline{x_i^4} + b\,\overline{x_i^2} + c\,/$$

az entrópia az

$$S_s = -Nk_B\,/a\overline{x_i^4} + b\overline{x_i^2}/ + Nk_B\log\int_0^1 \exp\,/ax_i^4 + bx_i^2/\,dx_i$$

A Helmoltz-féle szabadenergia pedig az

$$F_s = U_s - TS_s = N_k k_B T \; \frac{1}{2}\left(a\overline{x_1^4} + b\overline{x_1^2} + c\right) -$$

$$- \log \int_0^1 \exp\left(ax_1^4 + bx_1^2\right) dx_1$$

összefüggéssel adható meg.

Ezeknek az egyenleteknek a felhasználásával a rendparaméterre /7.pont/, a fajhő-változásra, az izotermikus kompresszibilitásra és a fény-kettőstörés hőmérsékletfüggésére a kisérleti adatokkal egyező értékeket kaptak.

A rendparaméter hőmérsékletfüggését a rendezett fázis egyensúlyi feltételéből, azaz a

$$\left(\frac{\partial F_S}{\partial S_1}\right)_{V_i T} = \left(\frac{\partial F_S}{\partial S_2}\right)_{V_i T} = 0$$

összefüggések felhasználásával állapithatjuk meg. F_S a Helmoltz-féle szabadenergiát jelöli.

Megjegyezzük, hogy kisérlet történt a rácsmodell kiterjesztésére a folyadékkristályok esetére is, de ez eddig csak kvalitativ eredményekre vezetett [Ch 70 , Po 61] .

b/ A rugalmassági elmélet

A folyadékkristályok rugalmassági elméletét lényegében Frank [Fr 58] dolgozta ki, Meyer [Me 68] , Dzsalosinszkij [Dz 70] , de Gennes [Ge 68] és Nehring [Ne 71] is fontos tevékenységet fejtett ki e téren.

Folyadékkristályokban egy molekula irányát egy n egység-vektorral, direktorral jellemezzük. A rendszer szabadenergiája - amely különböző aszerint, hogy nematikus vagy koleszterikus rendszerre vonatkozik - a direktor függvénye.

Nematikus fázisban a direktor a rendszer elég nagy tartományában egy meghatározott irányba mutat. Az inhomogenitások leírására ezért a szabadenergiát az n hatványsoraként állithatjuk elő. A szabadenergia-sürüség igy az

$$F = \frac{1}{2} k_{11} \left\{ /\mathrm{div}\ \bar{n}/^2 + k_{22}/\bar{n}\ \mathrm{rot}\ \bar{n}/^2 + k_{33}\ /\bar{n} \times \mathrm{rot}\ \bar{n}/^2 \right\}$$

kifejezéssel adható meg. Ha a molekulára /elektromos vagy mágneses/ erőtér hat /és a molekula sem ferroelektromos, sem ferromágneses tulajdonságokkal nem rendelkezik/, akkor ehhez a kifejezéshez még

$$-\frac{1}{2} H\ \chi_a\ H = -\frac{1}{2} \left[\chi_{\parallel} H.\bar{n}^{-2} + \chi_{\perp} /H \times \bar{n}/^2 \right]$$

tag járul. A χ_a elektromos vagy mágneses szusceptibilitás $\bar{n}$-hez képest két /párhuzamos és merőleges/ komponensre bontható. k_{11}, k_{22}, k_{33} a rugalmas állandókat jelölik.

A koleszterikus rendszer optikailag aktiv, inverziós ponttal rendelkezik és a szabadenergiája az

$$F = \frac{1}{2} \left\{ k_{11}\ /\mathrm{div}\ \bar{n}/^2 + k_{22} \left[\bar{n}\ \mathrm{rot}(\bar{n}+t_o) \right]^2 + k_{33} \left(\bar{n} \times \mathrm{rot}\ \bar{n} \right)^2 - \frac{1}{2} \bar{H}\ \chi_a\ \bar{H} \right.$$

kifejezéssel irható le. A koleszterikus spirál hossza $P = 2\pi\ /t_o$. Koleszterikus rendszerben a direktor koordinátái:

$$\bar{n} = /\cos t_o z,\ \cos t_o z,\ o,/$$

A rugalmassági elmélet alapján értelmezte Frank és Dzsalosinszkij a diszinklinációs vonalak megjelenését és formáját nematikus rendszerekben, Meyer és de Gennes az elektromos és mágneses tér /általában H-val jelöljük/ hatását. /dH = const. összefüggés, 2. pont./

A tér koleszterikus rendszerben érdekes effektusokat idéz elő. Itt több esetet különböztethetünk meg egyrészt az $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ előjele, másrészt a tér iránya szerint. / χ_a pozitiv szivaralaku és negativ tányéralaku molekulák esetében./ Ha χ_a negativ, az $\bar{n}$ direktor /a molekula/ viszonylag kis energia felhasználásával a H térrel merőlegesen áll be és $\bar{P} \parallel H$ eset áll elő. A tér egydoménes rendszert hoz létre és torziós feszültségek nem lépnek fel.

Ha χ_a pozitiv, $\bar{n}$ párhuzamosan igyekszik beállni a térrel és a tér irányától függően különböző lehetőségek adódnak.

Ha a tér x irányu, a direktor

$$\bar{n} = /\cos\Theta, \sin\Theta, 0,/ \text{ és } \Theta = tz+f/z/, \; F/o/=o$$

koordinátákkal jellemezhető és f/z/ periódusa $2\pi/t$ lesz. A szabadenergia minimalizálásával a periódushossz térfüggésére [Me 68] a

$$P = 2\pi/t = P^{o}\left[1 + \frac{\chi_a H^4 / P^{o} /^4}{32\,(2\pi)^4 k_{22}^2}\right]$$

összefüggés adódik.

Ha a tér z irányu, $\bar{n}$ φ szöggel elfordul a tér irányához képest és

$$\bar{n} = /\cos\varphi \cos tz, \; \cos\varphi \sin tz, \; \sin\varphi /$$

koordinátákkal jellemezhető.

Ha $k_{33} \geq k_{22}$, a tér mindaddig nem perturbálja a rendszert $/\varphi=o, \; P=P^{o}/$, amig értéke nem éri el a

$$H_c = P^{o}\sqrt{\frac{k_{22}}{\chi_a}}$$

kritikus értéket, ekkor $\varphi = \pi/2$ átfordulás, vagyis koleszterikus nematikus fázisátmenet jön létre. A tér csökkentése során a $k_{33} > k_{22}$ esetben hiszterézis figyelhető meg.

Ha $k_{33} < k_{22}$, akkor a

$$H_c \sqrt{\frac{k_{33}}{k_{22}}} < H < H_c \sqrt{\frac{k_{22}}{k_{33}}}$$

intervallumba eső térértékeknél φ és P folyamatosan változik és a

$$P = P^0 \frac{H_0}{H} \sqrt{\frac{k_{33}}{k_{22}}}$$

összefüggés áll fenn. A térintervallum alsó határa alatt perturbáció nem lép fel, felső határa felett azonban a koleszterikus fázis ismét nematikussá alakul át.

Numerikus adatok beírásával azt állapithatjuk meg, hogy a periódushossz 10 %-os változtatásához 10^4-10^5 V/cm elektromos vagy 10^4-10^5 G mágneses tér szükséges. A kisérleti mérések az itt közölt összefüggéseket és értékeket igazolják.

A magas térértékeket a koleszterikus anyagoknak a nematikus anyagokkal való szennyezésével lecsökkenthetjük.

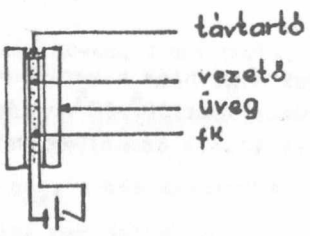
A rugalmassági elmélet alapján értelmezzük még az irányfluktuációkat is, de ezekkel a kérdésekkel az V. fejezetben foglalkozunk.

III. ELEKTROOPTIKAI EFFEKTUSOK ÉS GYAKORLATI ALKALMAZÁSUK

Folyadékkristályok optikai sajátságai elektromos térben megváltoznak. 0,5-10 V/mikrométeres egyenfeszültség vagy alacsony-frekvenciájú váltófeszültség hatására a vékony folyadékkristály-film megváltoztatja a rajta áthaladó fény intenzitását, fázisát vagy irányát. Ezek az effektusok képezik az alapját az elektrooptikai jelenségek gyakorlati alkalmazásának. Bár az emlitett térerősség nagy, de ha figyelembevesszük, hogy a folyadékkristály-film 6-50 mikrométer vastag, ez csak néhány voltos feszültséget jelent az előállitás szempontjából. A gyakorlati alkalmazások során a következő elektrooptikai effektusok hasznositják:

dinamikus szórás, hangolható diffrakció, Guest-Host kölcsönhatás, optikai memória, fázisátmenet, elektromos tér hatása.

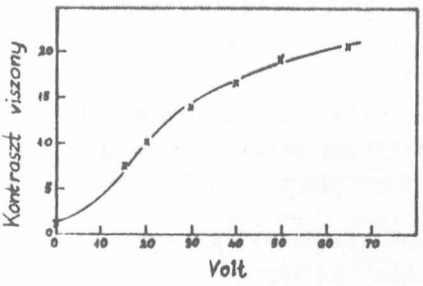
1. Dinamikus szórás



21. ábra
A folyadékkristály szendvics-cella szerkezete

Tekintsük a 21. ábrán látható szendvics-cellát, amely egy átlátszó első elektróda /ónoxiddal vagy indiumoxiddal fedett üveglap/ és egy hátsó elektróda közé fogott folyadékkristályos anyagból áll. A hátsó elektróda lehet átlátszó vagy fémesen tükröző. Az utóbbi esetben a berendezés reflexióban működik. Az elektródákat távtartó választja el egymástól. A kapilláris hatás tartja a folyadékkristályt az elektródák között. A minta hőmérsékletszabályozásáról itt nem részletezett berendezés gondoskodik.

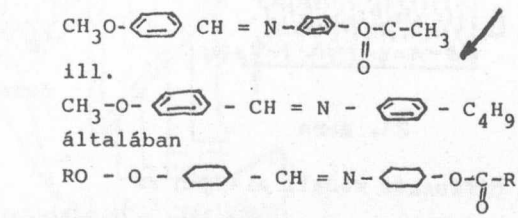
Alapállapotában a rendszer átlátszó. Ha 5.10^3 V/cm nagyságrendü elektromos teret kapcsolunk a cellára, a folyadékkristályban örvények keletkeznek, turbulens lesz, szórja a fényt, a cella szine tejfehérré válik. Ezt a jelenséget dinamikus szórásnak hivjuk. A rendszer a dinamikus szórás /módus/ állapotában van. A tér növelésével a cella ragyogása nő, igy elektromos térrel "szürke skála" állitható elő. A kontrasztviszony 20:1, ami a $MgCO_3$ standard fehér szin ragyogása 50 %-ának felel meg. /22. ábra/. Ha az elektromos teret kikapcsoljuk, a turbulencia megszünik, a rendszer ujra átlátszóvá válik.



22. ábra

Kontrasztviszony a cellára kapcsolt feszültség függvényében

A felhasználó folyadékkristály-anyagok szennyezés-mentesek, és ellenállásuk 1-től 5×10^{10} Ohm/cm. A demonstráló kísérleteknél a APAPA-át-, anisyliden para-amino-fenilacetátot a gyakorlatban MBBA-át, -metoxy-benzilidén--butil-anilint használtak, szerkezeti képleteik:



ill.

általában

Az APAPA dipólmomemtuma a nyil irányába mutat. A dinamikus szórást a következőképpen értelmezhetjük.

Ha elektromos teret kapcsolunk a cellára, a molekulák vagy gyökök dipólmomentuma a tér irányába igyekszik beállni. Azok a molekulák, amelyek dipólmomentuma eltér a molekulatengely irányától, az elektromos térrel valamilyen szögbe állanak be. A tér bekapcsolásával a töltéssel rendelkező molekuladarabok vagy egész molekulák töltésüknek megfelelően áramlani kezdenek az egyik elektródától a másikig. A térrel valamilyen szöget bezáró molekulák azonban ezt az áramlást gátolják. Az áramló ionok a molekulák rendezettségét igyekszenek felboritani, elég nagy tér hatására örvények keletkeznek, a rendszer zavarossá válik.

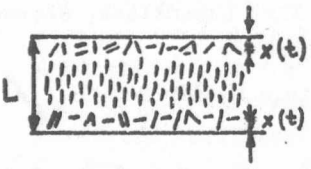
A szendvics alaku cellára lépcsős feszültséget kapcsolva fotomultiplierrel és oszcilloszkóppal a jelenség felfutását és lebontását tanulmányozhatjuk. Heilmeier megállapitotta [He 68], hogy a jelek alakja a cella hőmérsékletének és vastagságának is függvénye. APAPA mintán

$$\tau_{fel} \sim I^{-1} ; \qquad \tau_{le} \sim \sqrt{\rho} \; L^2$$

arányosságot figyeltek meg. I - az áramot, L a minta vastagságát, ρ az ellenállását jelöli. A felfutást tehát az ionok száma és sebessége határozza meg. Lebomlási idő alatt azt az időtartamot értjük, amely szükséges ahhoz, hogy a fényszórás kezdeti intenzitásának 90 %-áról 10 %-ra csökkenjen le.

A felfutási idő 1-től 10 msec-ig, a lebomlási idő 20 msec-től 1 sec-ig terjed általában. Megjegyezzük, hogy nagyobb frekvenciáju /1 kHz/ elektromos térrel 1-től 5 msec alatt quencselhetjük a szórást.

Az effektus relaxációját a cella felületével való kölcsönhatás gátolja, a diffuziós folyamat pedig elősegiti. Williams szerint [Wi 66] a jelenséget a 23. ábra segitségével a következőképpen irhatjuk le.



23. ábra

Ha a teret kikapcsoljuk, a szórt fényintenzitást az

$$I_s/t/ = \text{const}\ /L-2x/t/\ /$$

összefüggéssel jellemezhetjük.

A diffuziós modell alapján az

$$x/t/ = \sqrt{Dt}, \quad \text{igy}$$

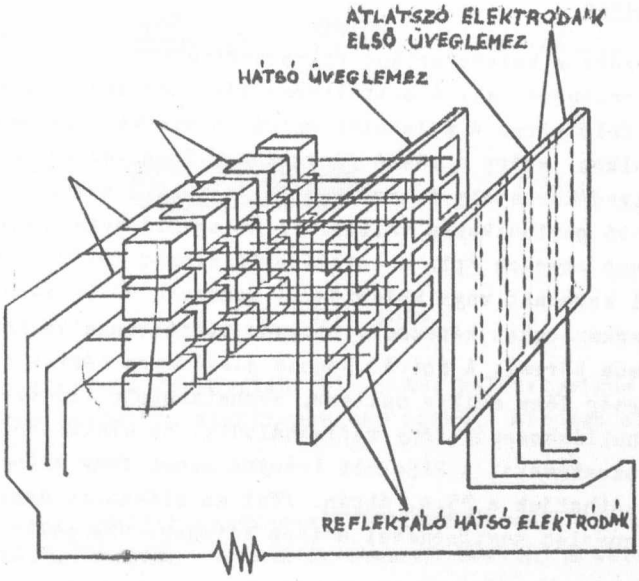
$$I_s/t/ = I_o/1 - \frac{2D^{1/2}t^{1/2}}{L}\ / \quad \text{és}$$

$$\tau_{le} = t/0,9I_o/ - t/0,1\ I_o/ = 0,8\ \frac{L^2}{4D}$$

összefüggésre jutunk. D a diffuziós állandót jelöli.

A dinamikus szórást három információs kiirástipusnál használják: rögzitett alakú, analóg és mátrix formájú. Mátrix elrendezésben az elektródákat kis négyzetekre osztjuk, amelyekre a feszültséget x-y szerint cimezhetjük. Ilyen rendszereken 200 vonal/cm felbontás könnyen elérhető.

Egy tv-képcsőmátrix sematikus rajza a 24. ábrán látható.



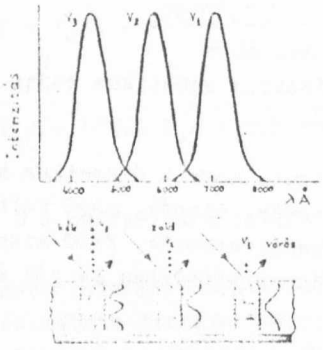
24. ábra
TV-képcsőmátrix sematikus rajza

Összefoglalva megállapithatjuk, hogy a dinamikus szórás jelenségén alapuló berendezések egyszerűek, olcsók, nagy felbontást biztositanak, kis teljesitménnyel üzemeltethetők, /100 mikrowatt/cm^2/, kis feszültséget igényelnek, fényes háttérben is jól és nagy térszögben láthatók.

Megjegyezzük, hogy elektronokkal cimzett televizióképcsövet is előállitottak az RCA laboratóriumban [Ra 68] . Továbbá egyik elektróda /+ZnS/ megfelelő kiképzésével a beirást fénysugarak segitségével is elvégezhetjük.

2. Hangolható diffrakció

Sík elektródák között a koleszterikus folyadékkristályok molekulái kétféleképpen helyezkednek el. A spiráltengelyük vagy párhuzamos vagy merőleges a felületre. A molekulák spirálja mindkét esetben rácsszerkezetet alkot, ezért a ráeső fénysugarak Bragg-szóródást szenvednek. A folyadékkristály-filmre eső fehér fény a színeire bomlik. /A törésmutató periodikusan változik./ Halogenid vagy hidroxil gyököket tartalmazó anyagok /pl. a koleszteril klorid 20-30 % és koleszteril oleil karbonát vagy koleszteril nonanoát 80-70 %-os keveréke/ olyan szerkezeteket képeznek, amelyek spiráltengelye párhuzamos az elektromos térrel. A spirál hossza elektromos térrel változtatható. Ha fehér fény esik a cellára, meghatározott irányba csak egy színű /hullámhosszú/ fény reflektálódik. Az elektromos tér nagyságának változtatásával a kijelölt irányba szórt fény színe változtatható. Ezt láthatjuk a 25.a. ábrán. /Ezt az effektust Hansen [Ha 68] elektronnyaláb segítségével színes kiírásra használta fel./



25.a. ábra.

Fehér fénynyaláb szóródása olyan koleszterikus anyagon, amelynek spiráltengelye párhuzamos az elektromos tér irányával. Az alsó elektróda fekete vezető.

tér nélkül

térrel

25.b. ábra

A mintán áthaladó fénynyaláb felbomlása koleszterikus anyagban elektromos térrel és elektromos tér nélkül. Mindkét elektróda átlátszó.

Ha a spiráltengelyre merőleges elektromos teret kapcsolunk a cellára, a molekulák párhuzamosan igyekeznek beállni a térrel, a spirál hossza megváltozik, következésképpen megváltozik a szórt nyaláb szögeloszlása is. Elektromos térrel a diffrakciót ismét szabályozhatjuk. A spiráldilatáció bekövetkezésének felfutási ideje elméletileg 0,1 msec. A gyakorlatban egyelőre 1 msec felfutási és lebomlási időt sikerült elérni.

Gyakorlati alkalmazások szempontjából lézernyaláb-deflektorként, fénymodulátorként és monokromátorként való alkalmazásuk jön szóba, bár perspektivikusan szines kiiróként is figyelembe veszik ezt az effektust. Koleszterikus anyagok diffraktáló hatásfoka kicsiny: 1 %. Szobahőmérsékletű kiiró rendszerhez megfelelően stabil anyagot még nem sikerült találni.

A II. táblázatban megadott anyag nem elég homogén, más keverékek nem elég stabilak, néhány nap után a kristályosodás folyamata figyelhető meg.

3. Guest-host kölcsönhatás

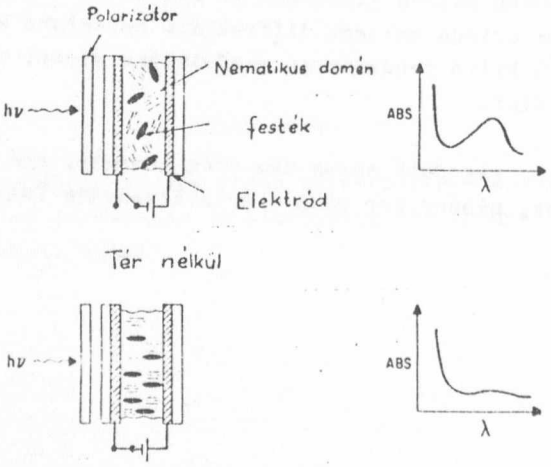
Festékmolekulák - nematikus rendszer molekuláinak kölcsönhatása

Egy vagy több szinü festékmolekulákat /1 %/ helyezzünk olyan nematikus folyadékba, amely dipólmomentuma a molekulatengely irányába mutat. A festék olyan rúd alakú, polarizálható molekulákból áll, amelyeknek abszorbciós spektruma a beeső polarizált fényhez viszonyitott orientációtól függ. A festékmolekulák nem lehetnek ionos molekulák.

Tér nélkül a nematikus anyag molekulái valamilyen irányba állnak be, a legtöbb festékmolekula követi ezt a beállást. Ha fehér, polarizált fény esik a festékmolekulákra és a beeső fény elektromos vektora párhuzamos a molekula hossztengelyével, bizonyos hullámhosszu fény abszorbeálódik, és a festékre jellemző szin látható.

Az elektromos tér elforgatja a nematikus molekulákat. A nematikus molekulák elforgatják a festékmolekulákat, következésképpen, ha a molekula hossztengelye merőleges az elektromos vektorra, a látható fény tartományában a fényabszorbció lecsökken és a folyadék szintelenné válik, - a beeső fény változás nélkül halad át a rendszeren. Ha a teret kikapcsoljuk, a molekulák az eredeti állapotukba jutnak vissza, és a folyadék felveszi az eredeti szinét.

A kisérlet elrendezése sematikusan a 26. ábrán látható.



26. ábra

Különböző szinü folyadékok állithatók elő különböző festékmolekulákkal. Ha több szint abszorbeáló festéket adunk a nematikus anyaghoz, akkor több szin is bekapcsolható. Sőt, elektromos térrel a folyadék szine változtatható, pl. kéktől-zöldig.

Természetesen a forditott effektus is elérhető, szintelenről kapcsolunk át szinesre. A szinbekapcsolás felfutási ideje 1-5 msec, a relaxáció ideje 20-tól 200 msec.

Ez az effektus hangolható optikai szürők előállitására, lézermodulálásra használható.

Eddig többnyire a következő nematikus /host/ anyagokat használták [He 69] a jelenség demonstrálására:

I. p-n butoxy-benzolsav /a nematikus tartomány 147-161°C/

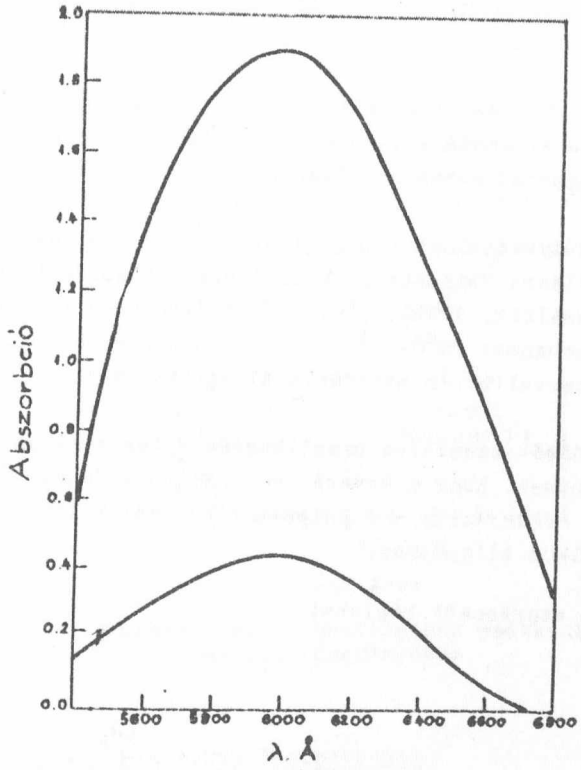
II. p-metoxy-cianát sav /171-188°C/ és
p-etoxy-benzilidene-p' amino-benonitlil /105-124°C/.

Ezek a komponensek a látható fény tartományában átlátszóak. A használt organikus festékmolekulákat az I. táblázatban foglaltuk össze. Megadjuk az alapszineket is, de elvben tetszőleges szin előállitható a vendég festékmolekulákkal. Ezek hosszu rudmolekulák: jól polarizálható gyökkel és aromás gyürüvel rendelkeznek, egyenfeszültség 2-100 V, a teljesitmény 1 milliwatt/cm^2. A nematikus anyagok ellenállása 10^9-10^{10} cm.

Az abszorbció hullámhosszfüggését és a relativ abszorbció függését a cellára kapcsolt feszültségtől a 27. ábrán mutatjuk be.

I. Több szinben játszó festékmolekulák

Anyag	Szerkezete	Szine		Nematikus anyag
		tér nélkül	térrel	
Metilvörös		vörös	szintelen	I
Indigókék		kék	szintelen	II
M zöld		zöld	szintelen	II
N-N'-Dipalmitil indigó			szintelen	II
N-N'-Dimetil indigó		cián	szintelen	II
4-Dimetilaminó benziliden 2'-4'-dimitrofenil-hidrazon		narancs-vörös	halvány-sárga	II
4-Nitrobenziliden-fenilhidrazon		sárga	szintelen	II
4-Dimetilaminio cinammiliden 2'-4'-dinitrofenil-hidrazon		vörös	halványsárga	II



27. ábra

1 % indofenol kék abszorbciós spektruma
A-tér nélkül és B-térrel PEBAB-ban

4. Optikai tároló

Szendvics tipusú, elől átlátszó, hátul reflektáló elektródák közé nematikus és koleszterikus folyadékkristály-keveréket teszünk. Alapállapotban - tér nélkül - a folyadékkristály átlátszó. Amikor egyen- vagy alacsony frekvenciáju /100 Hz/ váltóáramot kapcsolunk a rendszerre /0,5 mil vastag mintára 36 V/, a minta fehérré válik, szórja a fénysugarakat, kolloid szuszpenzióra emlékeztet. Teljes kontrasztot $3x10^{-4}$ joul/cm^2-es energia közlésével biztosithatunk, ami 0,1 sec-os időtartamra 90 V-ot jelent. A tér kikapcsolása, illetve az elektródák rövidre zárása után a dinamikus szórás jelenségénél tapasztalttal ellentétben a folyadékkristály megtartja fehér szinét. Olyan minták között, amelyekre még nem kapcsoltak feszültséget és amelyekről már lekapcsolták a feszültséget, a kontrasztviszony 7:1. A tér kikapcsolása után állandó dielektromos polarizációt nem tapasztaltak. A cella fehérsége, a szórt fény intenzitása idővel csök-

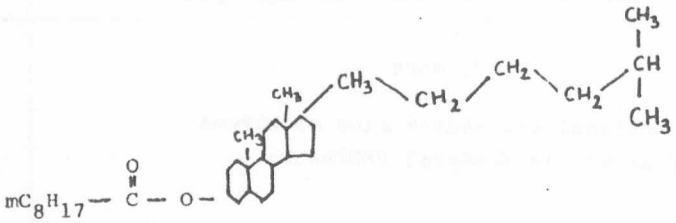
ken. A szórt intenzitás reciproka az idő függvényében a 28. ábrán látható.

Nagyobb frekvenciáju / > 700 Hz/ tér bekapcsolásával a minta 20-500 msec alatt az eredeti, tiszta állapotába vihető vissza és a váltóáramú tér kikapcsolása után is megmarad ebben az állapotában.

A folyadékkristály 90 súlyszázalékban nematikus, 10 %-ban koleszterikus anyagból áll. Demonstrálásra koleszteril klorid vagy koleszteril nonanoát és APAPA keverékét használták. APAPA 83°C-110°C-ig van nematikus állapotban. A koleszteril nonanoát 78°C-91°C intervallumban koleszterikus. A keverék 77°C-97°C intervallumban mezofázis-állapotban van.

A molekulák elhelyezkedését szemlélve nematikus és koleszterikus állapotban nem tünik meglepőnek, hogy a keverék optikai tulajdonságai gerjesztetlen állapotéval megegyezik, - a koleszterikus molekulák könnyen alkalmazkodnak a nematikus állapothoz.

A koleszteril nonanoát szerkezeti képlete:



Az emulzió eltünését a diffuziós folyamattal magyarázzuk. A szórócentrumok eltünését [Sm 16]

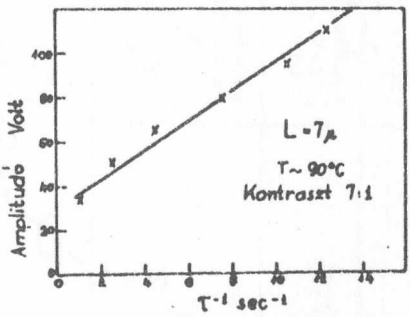
$$-\frac{dn}{dt} = \frac{n}{2\tau} = \frac{n}{2}\, n\sigma v = n^2 \pi \frac{D}{R}\sigma$$

egyenlettel jellemezhetjük. D a diffuziós állandó, n a szórócentrumok száma cm^3-ként. n arányos a szórt intenzitással, $I_s/t/$-vel. R az eff. szórási rádiusz.

Az egyenlet integrálásával

$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 Dt} \sim I_s/t/$$

összefüggésre jutunk. Ez a 28. ábrán mutatott időfüggést igazolja.



28. ábra

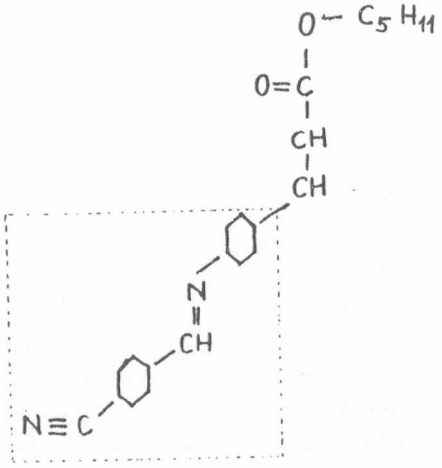
N szórt fény intenzitásának csökkenése az idő függvényében

5. Koleszterikus-nematikus fázisátmenet

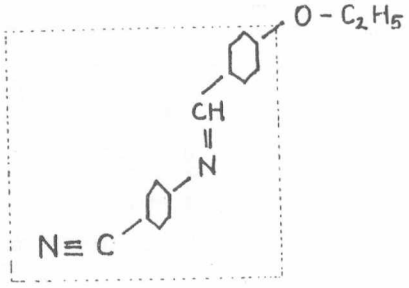
Wysocki, Adams és Haas [Wy 68] mutattak rá arra, hogy elektromos térrel fázisátmenetet lehet előidézni. A kisérleti cella 0,2 mm-es folyadékkristály-réteget tartalmazó szendvicscella volt. A folyadékkristály koleszteril klorid 30 %-os, nonanoát 56 %-os és oleyl karbonát 14 %-os keverékéből állt. Normál állapotban ez a keverék tejfehér, opaleszkáló lap, de elektromos tér / $\sim 10^5$ V/cm/ hatására tiszta, szintelen réteggé válik. A küszöbfeszültség, amely a jelenséget előidézi, függ a hőmérséklettől./lásd 29. ábra./

Az első vizsgálatok során azonban nem tudták eldönteni, hogy koleszterikus-nematikus, vagy koleszterikus-smektikus fázisátmenetről van-e szó. Heilmeier [He 69] amil-p-/4-cianobenzilidenamino/ cinanátból és p-ethoxy-benziliden-p'-aminobenzonitrilből készitett keveréket.

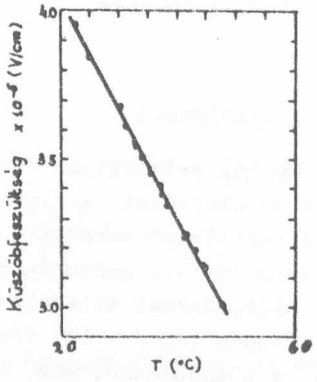
Ezeknek az anyagoknak a szerkezeti képletei:



Koleszterikus



Nematikus



29. ábra

A fázisátmenetet előidéző feszültség a hőmérséklet függvényében

A koleszterikus anil-p-cianát 92^{o}-110^{o}C-os hőmérséklettartományban folyadékkristály-állapotban van. 2.10^{5} V/cm-es egyenáramú tér hatására 95 ^{o}C hőmérsékletű ragyogó sárga anyag szintelenné válik. Az anyag kettőstörővé válik, optikai tengelye merőleges az anyagminta felületére és merőleges az alkalmazott térre. Az anyag optikailag pozitiv.

II. Elektrooptikai jelenségek és alkalmazásuk

Effektus	Folyadékkristály	Mezofázis tipusa	Müködési hőmérséklete /°C/	Alkalmazások
Dinamikus szórás	Anisiliden-p-n-butyl-anilin	Nematikus	23° /11° -	Kiiró /betü, szám, analóg, mátrix/ Elhomályositható ablak Elhomályositható tükör Fénnyaláb-szaggató Page composer, non-impact printer
Hangolható diffrakció	40 % koleszteril klorid 26 % koleszteril nonanoát 34 % koleszteril olyel karbonát	Koleszterikus	23°	Szines kiiró /betü, szám, mátrix/ Hangolható monokromátor Lézernyaláb-eltéritő Fénymodulátor
Guest-host kölcsönhatás	1 % indofenol kék 99 % p-etoxibenziliden-p'-aminobenzonitril	Nematikus	110°	Hangolható szürő Kétszinü kiiró Fénymodulátor
Optikai tárolás	10 % koleszteril erukát 90 % anisyliden-p-n butilanilin	Inkább nematikus	23°	Tárolt kiirás Fénymodulátor Adattároló
Koleszterikus nematikus fázisátmenet	30 % primary active amyl p-/4-cyanobenzylidenamino/cinnamát 10 % para subtetuted benzylidene anilines	Inkább koleszterikus	23°	Kiiró Fénymodulátor

6. Termooptikai effektusok

Nematikus folyadékkristályok és nematikus-koleszterikus keverékek nemcsak elektromos térrel, hanem a hőmérséklet változtatásával is átvihetők látható fényre átlátszó állapotból a fényt jól szóró turbulens állapotba. A tiszta átlátszó állapotot a 6-50 /um vastag folyadékkristály-rétegben fütő-hütő ciklussal átlátszatlanná, opaleszkálóvá, illetve újra átlátszóvá tehetjük. A ciklus az anyagot átviszi a felső, illetve az alsó fázisátmeneti hőmérsékleten.

Soref [So 70] 4,2x3,5 cm felületü, 25 /um vastag nematikus PAPB - azaz para-analisyiden-para-butilalin és koleszterikus-koleszteril erukát KE anyagon vizsgálta a jelenséget. A KE koncentrációja 2, 5, 10 és 15 suly % volt.

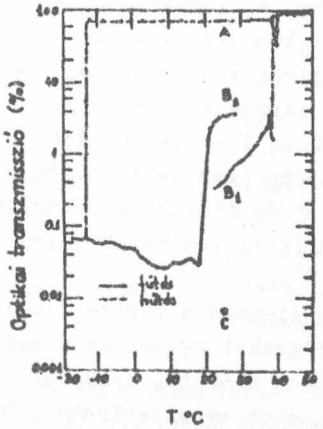
A cellán áthaladó 0,63 /um lézersugár transzmisszióját mérte fotomultiplierrel, a cella hőmérsékletének függvényében a 18°-50° intervallumban. A termooptikai és az elektrooptikai effektus összehasonlitása céljából célszerü a folyadékkristályt közrefogó üveglemezre átlátszó ónoxid elektródákat felvinni.

A 30. ábrán a transzmisszió hőmérsékletfüggését láthatjuk. Az anyagminta eredetileg tiszta, átlátszó nematikus állapotban van. Ha felfütjük a mintát a folyadékkristály-izotróp folyadék-fázisátmeneti pont fölé, /40°C/, és aztán kezdjük hüteni a folyadékkristály-állapotba, a fény transzmissziója lecsökken. Szemmel éppúgy turbulensnek látszik, mintha 130 V-os egyenfeszültséget kapcsoltunk volna a 24°C hőmérsékletü cellára. A B_1 a tároló állapottal egyezik meg. Csak néhány hetes állás után lehet halványodást észrevenni.

Polarizációs mikroszkóppal a B_1 állapotot koleszterikusnak, az A-t pedig nematikusnak találták. A 24°C hőmérsékletü mintán 130 V-os egyenfeszültség esetén a transzmisszió értékét a C pont mutatja.

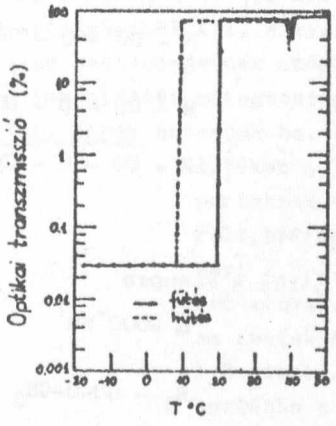
Ha az A állapotból lehütjük a cellát a kristályos állapotig, a transzmisszió a fázisátmenet után lecsökken, majd 20°C után ismét "tároló", B_2 állapotba kerül. A B_1 és B_2 állapot metastabil és elektromosan kitörölhető. A B_1-A átmenetet elektromos impulzussal hozták létre.

Ha 120 V-os 1500 Hz szinusz jelet adnak a cellára, az anyag a szilárd fázisból 19,5 °C-nál megy át folyadékkristály-állapotba. A váltófeszültség nélkül a hűtés során mért transzmisszió 19,5 °C után kezdeti értékekkel egyezik meg, ahogy ez a 30. ábrán látható. Az anyag 13,5 °C-ig túlhűtött állapotban van. Tiszta PAPB transzmisszió-hőmérséklet ciklus a 31. ábrán látható.



30. ábra

Az optikai transzmisszió 90 % PAPB-10 % KE keveréken a hőmérséklet függvényében



31. Ábra

A PAPB optikai transzmissziója a hőmérséklet függvényében felfűtés és lehűtés esetében

IV. ÉLŐANYAG FOLYADÉKKRISTÁLYAINAK SZERKEZETE

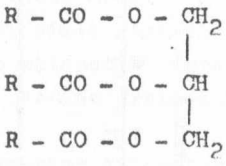
Az élőanyag folyadékkristályai leggyakrabban lipidekből épülnek fel. Tárgyalásunkat ezért ezek ismertetésével kezdjük.

1. Lipidek

A lipidek makromolekulák, a biológiai ultrastrukturák fontos elemei. Élő szövetekből könnyen extrahálhatók organikus oldószerek segitségével. A lipidek a szövetek alapvető komponensei közé tartoznak; egyidejüleg szerkezeti és metabolikus szerepet töltenek be. Szerkezetileg elég labilis anyagok, ezért szövetekből történő előállitásuk során igen nehéz megőrizni pontos szerkezetüket. Biológiai, kémiai és fizikai eredmények kombinálásával sikerült csak fényt deriteni fontosabb tulajdonságaikra.

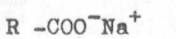
Általános biológiai értelemben a lipidekhez soroljuk a hidrofób /víztől félő/ tulajdonságokkal rendelkező, nem poláros anyagokat, továbbá a hidrofil /vizet szerető, megkötő/ poláros anyagokat, mint a zsirokat, terpeneket és szterinokat. Ritkán képeznek bonyolult morfológiai szerkezetet. Azok a lipidek, amelyek könnyen kapcsolódnak más anyagok molekuláihoz, hidrofil tulajdonságokkal is rendelkeznek. A poláros lipidek hosszú szénhidrogén láncból és hozzájuk csatlakozó hidrofil csoportokból állanak. A nem poláros lipidek szerkezeti képletére példa a

Triglicerídek

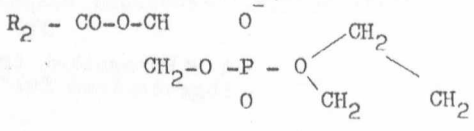


R a paraffinláncot jelöli.

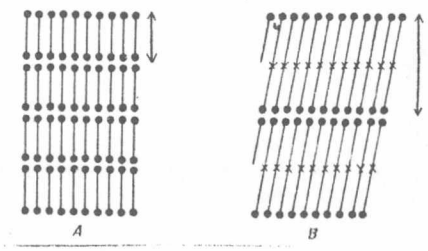
A poláros lipidekre példa a szappan



és a foszfolipid



A zsirsavak a viz felületén vékony, egy molekula vastagságu réteget képeznek, amelyben a hosszú lineáris molekula hidrofil részével a viz felületére kapaszkodik. Hidrofób része az ellenkező irányba mutat. A röntgendiffrakciós vizsgálatok azt mutatják, hogy a lipid kristályok többréteges szerkezettel rendelkeznek, amint ezt a 32. ábrán bemutatjuk.



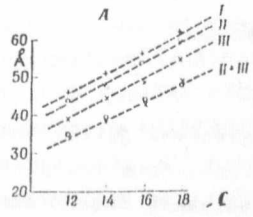
32. ábra

Egy és két molekula réteg vastagságú rendszer

Az olyan lipideknél, amelyeknél a végek vagy hidrofil, vagy hidrofób jellegüek, a rétegvastagság egy molekula vastagságával, amelyeknél az egyik vég hidrofil, a másik hidrofób, két molekula vastagságával egyezik meg. Az utóbbi esetben a molekulák kettős réteget alkotnak, a molekulák hasonló végeikkel kapcsolódnak egymáshoz.

A lipidek térbeli szerkezetének vizsgálatát nagyon megnehezitette az, hogy biológiai rendszerekből csak nagy nehézségek árán sikerült molekulafrakciókat tisztán előállitani. Értékes információkat sikerült azonban szintetikus pormintákról is begyüjteni.

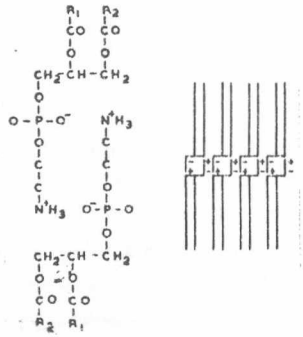
Ilyen anyagok röntgendiagramja a rétegek ismétlődési vastagságának megfelelően egy kisszögü, és a rétegen belüli molekulák pozíciójának megfelelően egy nagyszögü szórásképből áll. A kisszögü csúcsok távolsága lineárisan változik a lánc szénatomjainak számával, a nagyszögü rész ekkor állandó marad. Az ismétlődési rétegvastagságot a szénatomok számának függvényében a 33.a. ábrán mutatjuk be. A nullára extrapolált értékek a láncot lezáró molekulacsoportoknak a rétegvastagságra gyakorolt hatását adják meg. Egy CH_2 csoport 2,5-2,6 Å hosszuságu növekedést eredményez. A homológ lánc ezekben az esetekben merőleges az alapsikra. 1,2-diacil-foszfatidil-etanol-aminó esetében a molekulák viszonylagos helyzetére a 33. b. ábrán látható



33.a.ábra

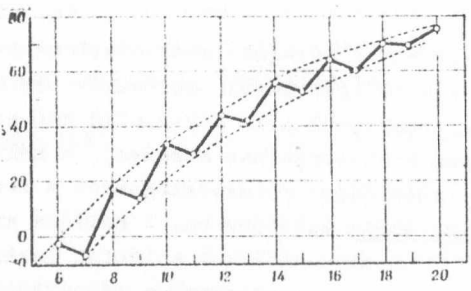
A rétegvastagság 1,2 diacil rendszerekben a szénatomok számának függvényében

elhelyezkedést állapitották meg. Eszerint a pozitiv és a negativ töltések egymást kiegyenlitik.



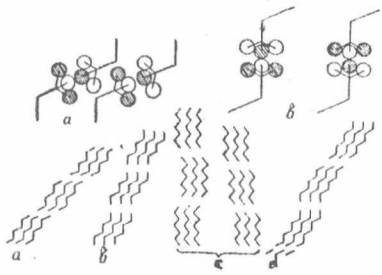
33. b. ábra
A molekulák viszonylagos elhelyezkedése
1,2 diacil-foszfatidil-etanol-aminóban

Az anyagok fizikai tulajdonságai, mint az olvadáspont, forráspont, elvadékonyság, fajhő, törésmutató, optikai forgatóképesség a szénatomok számának függvénye. Ez látható a 34. ábrán.



34. ábra
Telitett zsirsavak olvadáspontja a szénatomok számának függvényében

Megállapitható, hogy az olvadáspont változása két görbével jellemezhető, aszerint, hogy a szénatomok száma páros vagy páratlan. Ez a tulajdonság a szénhidrogén lánc cikcakkos képződményével és a molekula hosszatengelyének elhajlásával van kapcsolatban. A lánc végén lévő metil csoport kétféleképpen kapcsolódhat egymáshoz, amint ezt a 35. ábrán bemutatjuk.



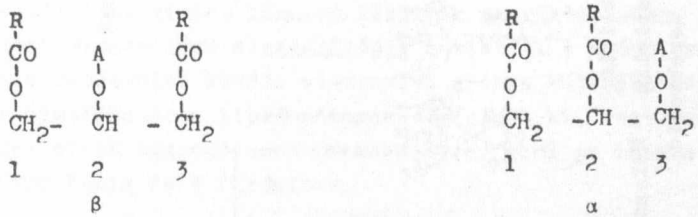
35. ábra

A lánc végén lévő metil csoportok egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a szénhidrogén-rétegekben

Páros szénatomu láncban vagy az a, vagy a b tipusu kapcsolódás, páratlanban az a és b váltakozás ismétlődik rétegről rétegre./Ez a magyarázata az előbb emlitett fizikai sajátságoknak./ A poláros végek a páros és páratlan szénatomu láncokban megegyeznek. Az elemi cella elhajlásában a végek a páros és páratlan szénatomu láncokban megegyeznek. Az elemi cella elhajlásában a végek játszanak fontos szerepet. Olyan anyagoknál, ahol elhajlás nincs, a fizikai paraméterek ismétlődése is hiányzik.

Biológiai rendszerekben a zsirsavak karboxil csoportukkal kapcsolódnak más molekulacsoportokhoz, mint pl. a glicerin-hidroxil csoportjához, vagy foszforsavhoz /amely erősen poláros/. A zsirok emulziók formájában vannak jelen, amelyek cseppjeit a poláros rétegek stabilizálják. Az élő szervezetekben többé-kevésbbé telitett trigliceridek képződnek.

Biológiai ultraszerkezetekben igen fontos lipidek a glicerofoszfatidok, melyeknél az A ioncsoport elhelyezkedésétől függően α és β szerkezetet különböztetünk meg:



A természetben előforduló foszfolipid csoportok α helyzetben találhatók. Az agyvelőben található foszfolipideknél az R maradék inozit egy, két vagy több foszfát csoportot tartalmaz. A megfelelő foszfo-inozitek ezért nagy negativ töltéssel rendelkeznek. A bika szivéből kardiolipint választottak le. /A mitokondrium komponense./ Másik fontos lipid csoport a szfingolipidek: szfingozin, szfingomielin, cerebrozid /cerozin/. Az agyvelőben négy cerebroidot találtak, ezek a cerozin, pedozin, nervon és az oxinervon. Ezek az anyagok, szemben a foszfolipidekkel, nem tartalmaznak könnyen ionizálható /foszfát vagy ammónia/ csoportokat. A koleszterin sok élő szervben megtalálható. A fontosabb lipidek szerkezeti képleteit a III. táblázatban adjuk meg.

III. táblázat

A fontosabb lipidek szerkezeti képlete

Glicerolipidek

Szfingolipidek

Foszfatidil -
- etanolamin, -szerin,-inozil, -holin

Kardiolipin
Szfingomielin
Cerebrozid

Koleszterin

A lipidek az élőanyag sejtjeinek alapvető szerkezeti elemei. Az élőanyag sejtjének öt sejtszervecskéjében találhatók meg. Ezek a sejtfal, az endoplazmás retikulum, a Golgi-test, a mitokondrium és a sejtmag.

Az állati sejtekben általában három lipid található meg: a foszfolipid, a glikolipid és a koleszterol. Az állati sejtek néhány vonatkozásban különböznek a növényi sejtektől és a baktériumoktól. A baktérium sejtmembránjából a koleszterol általában hiányzik. A növényi sejtmembránban a glikolipid glicerol-lipid, az állatiban szfingolipid. Tipikus állati szfingolipid is előfordul azonban egyes növényi sejtekben és mikroorganizmusokban. Tipikus növényi glikolipidet is találtak néhány baktériumban és állati sejtben.

Biológiai rendszerekben a lipid molekulák majdnem mindig kevert lipid fázist képeznek. Gyakran más tipusu molekulákhoz, fehérjékhez stb. kapcsolódnak. Ezekben a rendszerekben mindig található viz is, amely nagy hatással van a lipidek fehérjékkel vagy más molekulákkal való kölcsönhatásának jellegére és fokára. A lipidek szerepének megértéséhez biológiai ultraszerkezetekben fontos megvizsgálni viselkedésüket vizes közegben, és más molekulákkal való kapcsolatukat.

2. Kevert lipid fázisok

a/ Lipid-viz rendszerek

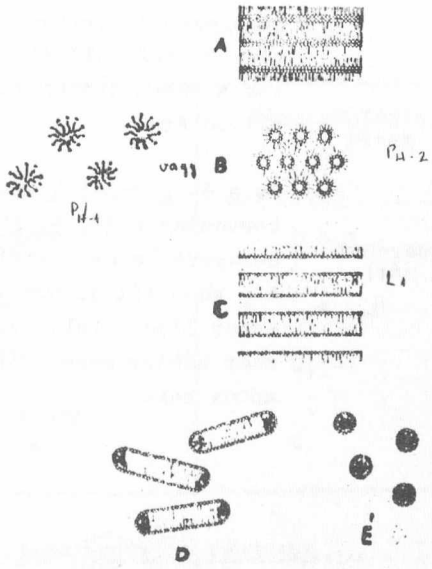
Foszfolipidek vizben könnyen képeznek aggregátumokat, amelyekben a szénhidrogén lánc elszigetelődik a víztől. A szénhidrogén láncok és a vizmolekulák között viszonylag gyenge kölcsönhatás van. Ezért vagy bimolekuláris lipid rétegek alakulnak ki, vagy gömb vagy henger alakú aggregátumok jönnek létre, ahol az ionos csoportok a vizes fázis felé fordulnak.

Amikor ionos lipid /pl. foszfolipid/ vizzel kerül kapcsolatba, a viz a lipid poláros rétege közé hatol és a lipid fáziból kettős fénytöréssel rendelkező fonalak nyulnak ki. Ezeket a fonalakat és környezetüket mielin figuráknak nevezik. Mindegyik fonal cca 10 μm vastag átmérőjü és cca. 100 bimolekuláris rétegből koncentrikusan feltekert és vizes alrétegekkel felosztott sávokból áll. A röntgenvizsgálatok azt mutatják, hogy a vékony lipid rétegek felpuffadása vizben a lipidek természetétől és a vizes fázis ionos összetételétől függ. Legjobban a nagy iontöltésü lipidek puffadnak fel kevésbé ionerős fázisban. Bizonyos esetekben a felpuffadás addig

tart, amig a vizes réteg vastagsága a lipidréteg vastagságát nem haladja meg. Ebben az esetben szabályos réteges szerkezet alakul ki. Ilyen rendszerekben az egyensúly lassan alakul ki. Diszpergálással ezt a folyamatot meggyorsithatjuk, de ennek eredményeként a rétegek megsérülnek és gömb alakú mielin cseppekké alakulnak át.

Röntgendiffrakciós vizsgálatok azt mutatják, hogy foszfolipid-viz általában ugyan lamelláris szerkezetü, de kisebb vizkoncentráció mellett hexagonális szerkezet is előfordul. Ezeket a szerkezeteket a 36. ábrán mutatjuk be. A hexagonális szerkezetben a szénhidrogén láncok nem alkotnak periodikus rendszert. A molekulák ionos részei két dimenzióban, hexagonálisan elhelyezkedő vizoszlopok felé fordulnak. A hexagonális fázisból lamellárisba való átmenet a lipid sajátosságaitól, a hőmérséklettől és a vizes fázis ionos összetételétől függ. Nagy koncentrációnál és elég alacsony hőmérsékleten a lipid molekulák micellákat - zárt burokkal körülvett aggregátumokat - képeznek.

A vizben diszpergált lipidek széles és elkent röntgenreflexiókat adnak a 4,5-5 Å-nyi távolságoknak megfelelően. Olyan folyadékkristályos szerkezetet alkotnak, amelyben a szénhidrogén láncok szabadon hajlonghatnak és bizonyos forgásokat végezhetnek.

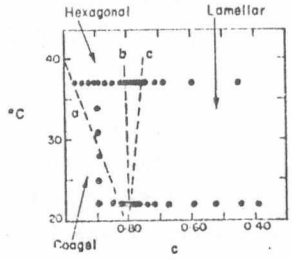


36. ábra

Molekulák elhelyezkedése foszfolipid-víz rendszerben.

A - foszfolipid víz nélkül, B - vízrétegek hexagonális elrendeződése, C - lamelláris /folyadékkristály-fázis/ D és É - lipid micellák vízben

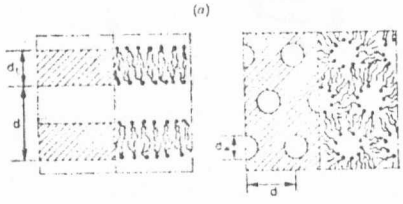
Az emberi agy éteres kivonatának fázisdiagramját Luzzati [Lu 62] röntgendiffrakciós mérései alapján a 37.a. ábrán mutatjuk be. /A kivonat 52 % foszfatidyl-etanol-aminból, 35 % leticinből és 13 % foszfatidyl inozitból állt./ A fázisdiagram a hőmérséklet és a /c/ koncentráció függvényében mutatja a megfelelő fázisokat. Az a vonal alatt éles csucsokat észleltek. A 4,2 Å távolságnak megfelelő éles csucsok utaltak a szénhidrogén láncok rendezett állapotára.



37.a. ábra

Az agyvelő lipid-viz rendszerének fázisdiagramja. A pontok a mért állapotokat mutatják

Az a és b vonalak között elhelyezkedő tartomány a 37. b. ábrán bemutatott hexagonális szerkezetet mutatta. A c vonaltól jobbra lamelláris szerkezet lépett fel. Az ábrán a rendszer néhány geometriai paraméterét adtuk meg.



37.b. ábra

Az agy viz-lipid rendszerében mért geometriai paraméterek. d a vizes hengerek között lévő távolság, d_w a vizes hengerek átmérője

Az utóbbi időben intenzíven vizsgálták bimolekuláris lipid rétegek fizikai tulajdonságait. A biológiai membrán nem poláros foszfolipid oldatokból áll. A membránokra kapott szerkezeti adatok különböznek egymástól, ami a lipidpreparátumok és a kisérleti feltételek különbözőségével magyarázhatók. A kettős réteg néhány adatát a sejtmembrán adataival összevetve az alábbi IV. táblázatban találhatjuk.

IV. táblázat

	Bimolekuláris lipid réteg	Sejtmembrán
Törésmutató	1,66	1,6
Felületi feszültség	0,5-1	0,03-1
Fajlagos ellenállás Ohm/mm^2	10^4-10^8	10^3-10^6
Kapacitás/uF/cm^2	0,5-1	1,1-1,3
Vízáteresztő képesség µk/perc/atm.	4	1,3-3

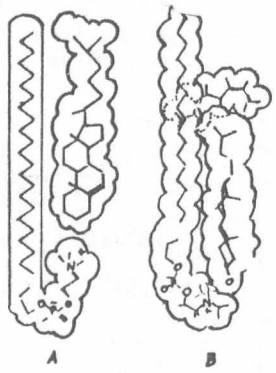
b./ Foszfolipid-koleszterin rendszer

A koleszterin elég könnyen beépül a lipid rétegek közé. Ha pl. sejt lecitinhez fokozatosan koleszterint adagolunk /anélkül, hogy korábban vízben diszpergáltuk volna/, akkor egyszer csak a röntgendiffrakciós képben a lipidfázisra jellemző csúcsok mellett a tiszta koleszterinnek megfelelő vonalak is megjelennek.

Spektroszkópiai módszerekkel megállapították, hogy vízben diszpergált foszfolipideknél a koleszterin hozzáadásával a szénhidrogén láncok elvesztik bizonyos fokig a folyadékrendszerekben tanusitott sajátságaikat.

Ezek alapján feltételezik, hogy a koleszterin molekulák a nem telitett foszfolipid rétegek üregeiben helyezkednek el. Ezzel a Van-der Waals kötés erősebb lesz, csökken a szénhidrogén lánc mozgékonysága, továbbá csökken a felületi réteg összenyomhatósága.

Igen fontos a koleszterin-foszfolipid kölcsönhatás a biológiai membránokban, a mielin rétegben, a vörösvérsejt-membránban. A koleszterin igen gyengén ionos és a molekulája sokkal kisebb a foszfolipid molekulánál. A lipid kettős rétegben a koleszterin a szénhidrogén lánc közepe felé helyezkedik el /38. ábra/ és nem hatol be az ionos részbe. Következésképpen a lipid végén lévő ionos csoport szabadabban helyezkedik el, a szénhidrogén rész pedig elég tömött.



38. ábra

Elképzelések a koleszterin és foszfolipid molekulák viszonylagos elhelyezkedésére

c/ Lipid-fehérje kölcsönhatás

Ezt a kölcsönhatást különböző feltételek mellett tanulmányozták: vizben oldott fehérje, egy és kétrétegü lipidek, diszpergált aggregátumok stb. formájában. Ezek alapján állapitották meg, hogy a fehérjék megváltoztatják a vizben oldott és annak felületén elhelyezkedő lipid rétegek felületi feszültségét, a foszfolipid poláros végével határos fehérjék monomolekuláris réteget alkotnak, egyes fehérjék megváltoztatják a lipid kettősréteg fizikai sajátságait - lecsökkentik fajlagos ellenállását.

A biológiai lipo-proteidek szerkezetének vizsgálatát az neheziti meg, hogy a fehérje-lipid komplexek labilisak és ezért nehéz őket előállitani.

Két lipo-proteid szerkezetet tudunk megkülönböztetni:

lipo-proteid plazmákat, melyek a vér és a szövetfolyadék vizes fázisában diszpergálva találhatók, és

lamelláris lipo-proteideket, amelyek a sejtmembrán, az idegszál mielin rétege, a recehártya és a csapok jellegzetes strukturáját képezik.

A lamelláris lipo-proteidekkel részletesen foglalkozunk.

3. Biológiai membránok

Életciklusa során a sejt igyekszik megőrizni szerkezetét és fenntartani anyagcseréjét. Ehhez megfelelő burokra van szükség. Ez a burok a plazma membrán. A membrán fedi a sejtet és őrzi alakját. Az elektronmikroszkóp segitségével végzett vizsgálatok derítettek fényt arra, hogy a membrán nem egy közönséges, de különleges mechanikai funkciókat ellátó burok, hanem sajátos szerkezettel rendelkező réteg, sőt a sejt citoplazmája is tartalmaz különböző tipusu membránokat, amelyek igen fontos szerepet játszanak a sejten belüli életfolyamatokban. A sejtet különböző részekre osztják. Ezek között a részek között sajátos anyagcsere-folyamatok mennek végbe. A citoplazma lényegében membrános képződményekből áll. A membránok "válogató áteresztőképességgel" rendelkeznek. Ezek a "válogató áteresztőképességükkel" szabályozzák bizonyos anyagok behatolását, cseréjét a sejt egészében vagy annak egyes sejtszervecskéiben. A membránok nemcsak körülhatárolják a sejten belüli kémiai reakciók többségét, hanem szervezik és irányitják is azokat.

A sejtmembránok egyébként lehetnek mitokondriális, mag-, citoplazma- és más sejten belüli szervecskékből eredőek. A különböző eredetü membránok ugyan nem azonos felépitésüek, de az organizációjuk alapelve azonos.

A biológiai kémia fejlődése, az elektrofiziológiai és elektronmikroszkópos módszerek lehetővé tették a membránok kémiai szerkezetének megállapitását. Réteges szerkezettel rendelkeznek. Vastagságuk 70-150 Å. Kémiai analizisek azt mutatták, hogy 1,7 : 1,0 arányban fehérjéket és lipideket tartalmaznak. A lipid és a fehérje molekulák elhelyezkedése mindig állandó, - azonos terv alapján épülnek fel.

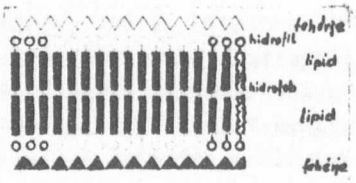
A lipid molekulák úgy helyezkednek el, hogy poláros végük kifelé mutat. Ez teszi lehetővé, hogy kifelé, más anyagok molekuláira aktivan reagáljanak. A fehérje molekulák kölcsönzik a szilárdságot nekik. "Válogató áteresztőképességük"-ért közösen felelősek. Áteresztőképességük segitségével képesek irányitva változtatni fizikokémiai állapotukat.

Ezek alapján is érthető már, hogy a sejtmag-membránok kutatása miért biokémikusok, fizikusok és fiziológusok kutatásainak a találkozási pontja, amikor az élő sejtekben az áteresztőképesség és az energiafelhalmozás mechanizmusát igyekeznek megérteni. Bár igen nagy mennyiségü publikáció foglalkozik leválasztásukkal és egyéb, velük kapcsolatos kérdésekkel, de még a molekuláris felépitésük pontos ismeretében sem lehetünk bizonyosak. Megismerésükhöz modellmembránok előállitásával próbálnak eljutni.

a/ Membránmodellek

A membránok szerkezeti felépitésére több modellt alkottak. Sokáig helyesnek hitték Danielli-Davson 1935-ben megalkotott, illetve Robertson által 1960-ban módositott modelljét. Eszerint a membrán két monomolekuláris lipid rétegből és ezekhez kapcsolódó fehérjékből áll.

A lipidek hidrofób végeikkel érintkeznek egymással, és a fehérjék vannak a lipidek felületén. A sematikus rajz a 39.a. ábrán látható.



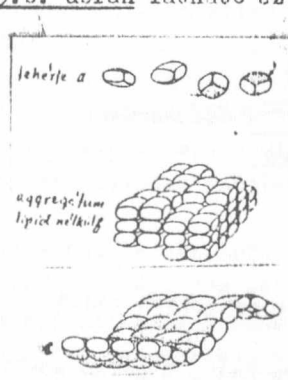
39.a.ábra

A membránok Robertson-modellje

Az utóbbi időkben az elektronmikroszkópos vizsgálatok fejlődése és a sejtmembránok leválasztására alkalmazott ujabb módszerek arra felismerésre vezettek, hogy a membránok felépitésének ismerete még nem tekinthető megoldottnak. Benson [Be 66] szerint a membránok nem lipidek és fehérjék ismétlődéséből, hanem homogén lipo-proteidekből állanak. Sjostrand [Sj 63] elektronmikroszkóppal vizsgálta oldalmetszetben a membránokat, és azt állapitotta meg, hogy azok globulok láncolatából épülnek fel, a globulok lipidek micellái és a lipidek micellái között foglalnak helyet a fermentumok. A membránok globuláris szerkezetét állapitotta meg Nilsson [Ni 64] és Green [Gr 66,67] is, de azzal a különbséggel, hogy a globulok nem lipidekre, hanem fehérjékre jellemző sajátságokkal rendelkeznek.

A foszfolipidek monomolekuláris fehérjemolekulákból álló szubcsoportokhoz kapcsolódnak, azok felületét itatják át.

A 39.b. ábrán látható ez a kép sematikusan.



39.b. ábra
A membránok felépitése Green szerint

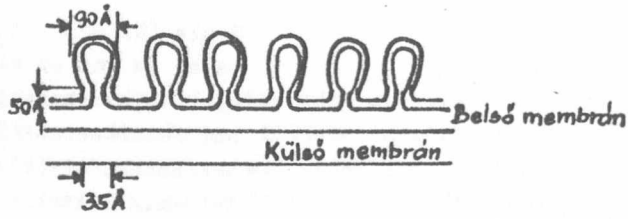
Grula [Gr 67] és munkatársai kutatásai is ezt az elképzelést erősitették meg, amikor citoplazma membránból /micrococcus lysodeiktinus/ acetonnal, etanollal, ill. metanollal extrahálták a foszfolipideket. Elnyujtott fehérjerétegek hiányát mutatták membránokban az infravörös spektroszkópiai /Wallach, Zakler 1966, Maddy, Malcolm 1965/ optikai forgatás, továbbá a cirkuláris dikroizmus vizsgálata /Lehard Sinyer 1966, Urry 1967/. A membránok globális szerkezetét állapitotta meg még Benedetti, Emmelot /1965, 1968/ patkánymáj-citoplazma membránban.

Sok vizsgálatot végeztek eddig mitokondrium membránon. Mitokondriumok a növényi és állati sejtekben egyaránt előforduló, fénymikroszkóppal is látható sejtszervecskék. Számuk sejttipusonként változik. A patkány májsejtjében mintegy 2500 található. Alakjuk változó, többnyire tojásdad, gömbszerű vagy pálcaformáju. Mérete néhány mikron, vastagsága 0,5-0,8 /u. Biokémiai vizsgálatok szerint lipideket és enzimeket tartalmaznak. A szövetlélegzés több enzimje koncentrálódik bennük. A sejt fő energiatermelője.

A mitokondrium két koncentrikusan elhelyezkedő membránból épül fel: külső és belső membránból. Ezek morfológiai és fermentativ sajátságokban különböznek egymástól /Parson 1966/. A külső mitokondrium-membrán mintegy 115 Å vastagságu lipo-proteid lemezkéből áll /Thompzon, 1967/. A szerkezeti fehérje az összes fehérje 50 %-a. A szerkezeti fehérjén kivül vannak még benne fermentek, mint a monoamino-oxydaz stb. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a külső membrán fermentjeinek összetétele még nem eléggé ismert.

A belső membrán gyürődéseket tartalmaz /ezeket kriszteknek nevezik/ és ezek szinte teljesen kitöltik a mitokondrium-üreget. A felületén gribovid formátumok vannak. A fejrészük átmérője 80-100 Å, amely 50 Å hosszú és 30-40 Å átmérőjü pálcával kapcsolódik a membrán felületéhez.

Sematikusan a 40. ábrán mutatjuk ezt be.



40. ábra
Mitokondrium-membrán gyürődéseinek sematikus rajza

Ez az elképzelés Fermandez-Morantól származik [Fe 64] . A belső membrán ezek alapján hármas rétegződésü: fejrészből, pálcából és a bázislemezből áll. A három résznek persze nem azonos a szerepe. A bázislemezen találhatók például az elektrontranszport egységei [Ha 62] .

A fejrész eltávolitása nem változtatja meg az elektrontranszport hatásosságát.

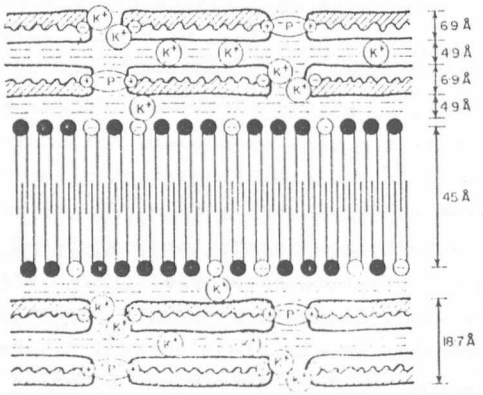
b./ Membránok áteresztőképessége

A biológiai membránok áteresztőképességének vizsgálata az egyik legaktuálisabb feladat napjainkban. Számos biológiai, kémiai, fizikai és matematikai laboratóriumban tanulmányozzák. Hogyan haladnak a különböző anyagok a sejtbe, milyen törvényszerüségek szabályozzák az anyagtranszportot? Ma még csak az áteresztési mechanizmus egyes vonásait ismerjük. A sejtfal áteresztegyrészt olyan anyagokat, amelyek kivülről jutnak a sejtbe - mint a fehérjék, zsirok, hormonok és a szénvizek /glikoz, riboz, dizoxiriboz/, másrészt olyanokat, amelyek a citoplazmában keletkeznek az élettevékenységek során. A legegyszerübb áthatolási folyamat a passziv transzport, ami lényegében diffuzió a nagyobb koncentrációjú helyről a kisebb felé. Ellenkező esetben a sejtnek kell aktivitást kifejtenie. A sejtben magában energiatermelő egység található, amely az aktiv transzporthoz szükséges energiát szolgáltatja. A sejt sajátos ozmotikus rendszerrel rendelkezik és állandóan az ozmikus egyensuly fenntartására törekszik. Ez azt eredményezi, hogy a membránon áthaladt anyag a sejtben csak meghatározott koncentrációval rendelkezhet. Passziv transzporttal a falon keresztül szabadon mennek át a nagyobb koncentrációjú helyekről a kis molekulásulyu molekulák, mint a viz, oxigén, széndioxid. Makromolekulák azonban nehezen jutnak igy a sejtbe.

Az aktiv transzporthoz szükséges energia oxidálódó foszforképződés eredményeként jön létre. Ezért nyilvánvaló, hogy az aktiv transzport a sejtlélegzés intenzitásától függ. Fontos szerepet játszanak az aktiv transzportban a sejtfalban lévő elektromos töltések is. A fehérjék feltöltik a membrán belső felületét elektronokkal. A külső felületnek pozitiv töltése lesz. Igy potenciálkülönbség keletkezik a sejtfalon. Ez vonzza a pozitivan töltött és taszitja a negativan töltött részeket. A sejtbe igy könnyen bejutnak a nátrium- vagy káliumionos anyagok, nem jut be viszont a klór. A membránban lévő fehérjemolekulák is lehetővé teszik bizonyos anyagok behatolását a sejtbe. Azok ideiglenesen kapcsolatba kerülhetnek a behatoló anyagokkal, behuzzák, majd kidobják azokat. Bizonyos anyagok a sejtbe elektromosan töltött pórusokon keresztül jutnak be, mások a membrán lipideiben oldódnak és igy jutnak a sejtbe.

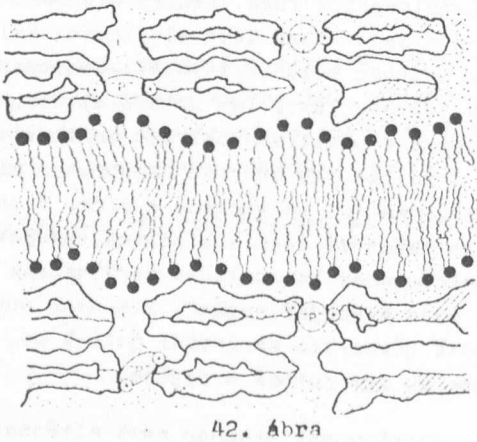
Ezek a transzportmechanizmusok azonban csak elképzelések, vizsgálatuk és pontositásuk az ujabb kutatások tárgyát képezi.

A transzportfolyamatok értelmezésére Hechter [He 65] módosította a membránról alkotott elképzeléseinket. Ezt mutatjuk be a 41. ábrán.



41. ábra
Hechter membránmodellje sematikusan

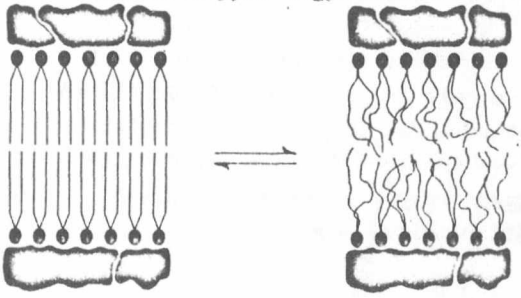
Hechter szerint a lipid kettősréteg körül elhelvezkedő fehérjék két párhuzamos rétegből állanak. A fehérjerétegeket hexagonálisan elrendeződött korongok alkotják. A fehérjék felülete hidrofil tulajdonságokat mutat. A fehérjék között viz /jég szerkezettel/-csatornák találhatók, amelyek a kationok diffuzióját a 41. ábrán látható módon segitik elő. A vizmolekulák membránon /lipidrétegen/ keresztül történő diffuzióját azonban ez a modell nem irja le megfelelően. Ezért ujabb modelljében a lipidek szénhidrogén láncait flexibilisnek képzeli el. Ezt mutatjuk be a 42. ábrán.



42. ábra
A vizmolekulák /./ elhelvezkedése Hechter ujabb modelljében

c./ Termikus fázisátmenet biomembránokban

Mint látjuk, lipidek a membránokban kettős réteget alkotva, rendezetten helyezkednek el. A hőmérséklet függvényében azonban membránokban a szénhidrogén láncokban rendezetlen /order-disorder/ fázisátmenet mehet végbe. Erre az effektusra Steim [St 70] mutatott rá. Szerinte a biomembránokban végbemenő fázisátmenet sematikusan a 43. ábrán látható képpel magyarázható.



43. ábra

A fázisátmenet sematikus jellemzése

Az átmeneti hőmérséklet alatt a lipidek szénhidrogén lánca rendezett "kristályos" állapotban van. Az átmeneti hőmérséklet felett rendezetlen "folyadék" állapotban található. A fázisátmenetet az egysejtű Mycoplasma laidlawii élő organizmuson /amely nem baktérium/, és baktériumon, mint az E.coli és M. lysodeikticuson mutatták ki.

Ezek alapján várható, hogy az összes Mycoplazma membránban a lipidek kettős réteg formájában folyadék-kristály-állapotban vannak jelen.

A fázisátmenetet Steim kalorimetriás és infravörös módszerrel tanulmányozta. Infravörös módszerrel a 718 cm^{-1}-es vonal eltűnéséből következtetett a szénhidrogén lánc "olvadására".

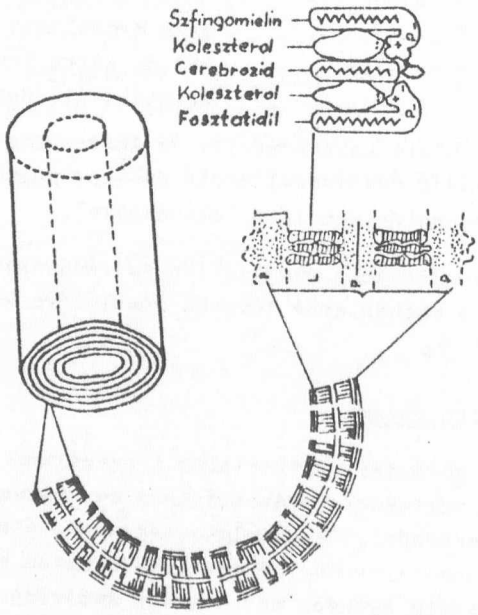
Impulzus, NMR és neutronok rugalmatlan szóródásának vizsgálata segítségével azonban a mechanizmus további részletére kaphatnánk felvilágosítást.

d./ Az idegszál mielin rétege

A központi és a környéki perifériális idegszálban az idegimpulzusok /potenciálhatás-hullámok/ továbbításában egy réteg, a mielin réteg játszik fontos szerepet. Az impulzus nagysága, alakja és a vezetés sebessége a különböző tipusu idegszálakban ugyan különböző, de a vezetés sebessége mindig arányos az idegszál átmérőjével és a mielin réteg vastagságával.

Az izolált és száraz mielinnek cca 80 %-a lipidekből épül fel. A lipidek mellett koleszterint, fehérjét, vizet és esetleg egyéb ionokat tartalmaz. A lipidek fele foszfolipid, mindenekelőtt foszfatidil-holin /25-35 %/, foszfatidil-etanol-amin és cerebrozid /25 %/.

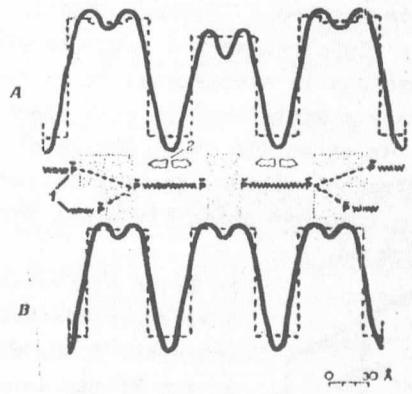
A mielin lényegében két koncentrikusan feltekert, különbözőképpen orientált membránból áll. A lipidek a henger középvonala felé mutatnak. A réteg vastagsága 100-200 Å között változik. Sematikusan ezt az elrendeződést a 44. ábrán láthatjuk. A mielin rétegvastagsága különböző idegszálakban különböző; az emlősök perifériális idegszálaiban cca. 180 Å, a látó idegszálban, az agy és gerincvelő fehér állományában cca 160 Å, a halak idegszövetében cca. 160 Å. Az idegszálak kettős fénytörő képességét már 100 éve ismerjük és ma a lipid molekulák rendezett elhelyezkedésével magyarázzuk. A rétegvastagságokat röntgendiffrakciós vizsgálatokkal állapitották meg.



44. ábra
Az idegszál mielin rétegének szerkezete

Röntgen és elektrondiffrakciós vizsgálatokkal elektronsűrűség-eloszlásokat is sikerült meghatározni, ezt a 45. ábrán mutatjuk be.

Az elektronsűrűségben maximumok a lipid molekulák végeinél, a nem lipidekkel való érintkezéseknél lépnek fel. A csúcsok a foszfát csoportoktól vagy ebben a rétegben megkötött egyéb fém ionoktól származnak.



45. ábra

Az elektronsűrűség eloszlása a patkány ülő /A/ és látóidegében /B/. 1- a foszfolipideket, 2- a koleszterin molekulákat, a pontozott rész a nem lipid molekulákat jelöli.

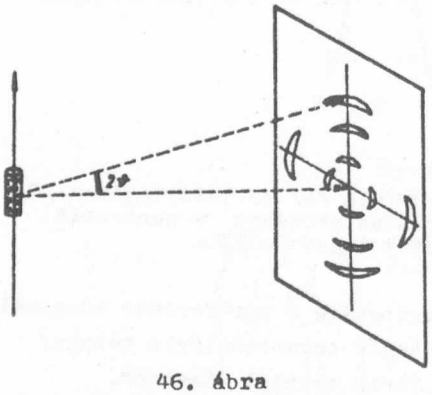
A nem lipid réteg /többnyire fehérje/ vastagsága a periférikus idegszálban 30 és 45 Å. Bizonyos esetekben a fehérjék egymolekuláris réteget alkotnak /15 Å/, más esetekben kétmolekuláris réteget képeznek.

Egyelőre még nem ismeretes, hogy a víz milyen mértékben járul hozzá a rétegvastagság növeléséhez. A koleszterin molekulák elhelyezkedése ismertnek mondható. A lipid-koleszterin rendszer igen kompakt szerkezetet alkot a mielinben, ezt mutattuk be a 38. ábrán /B/.

V. FOLYADÉKKRISTÁLYOK SZERKEZETÉNEK ÉS MIKRODINAMIKÁJÁNAK KISÉRLETI VIZSGÁLATA

1. Folyadékkristályok szerkezetének vizsgálata

Az első szerkezetvizsgálatokat röntgen- és fénysugarakkal már közvetlenül az állapot felfedezése után elvégezték. Az első röntgendiffrakciós vizsgálatok azonban csak csekély különbséget jeleztek az fk-ok és izotróp folyadékok között. Csak miután sikeresen alkalmazták a röntgensugarakat texturák vizsgálatára, vezetett az fk-ok vizsgálata is eredményre. Az fk-okat elektromos, mágneses térrel, vagy a mintatartó falának speciális megmunkálásával orientálták. Az orientált fk-ok röntgendiagrammja többékevésbé elkent körivekből álltak. Izotróp folyadékoknál ilyet nem tapasztaltak. z irányban orientált minta röntgendiagramját a 46. Ábrán mutatjuk be.



46. ábra
Orientált fk-ok röntgendiagramja

Az fk-ok szerkezetét a molekulák statikus eloszlásfüggvényével jellemezzük. A 46. ábrán látható esetben az x-y síkban fennmaradó közeli rendet egy W/x,y/ statikus eloszlásfüggvénynyel, a molekulák tengelyének irányát egy hengerszimmetrikus $Z^M/r/$ függvénnyel jellemezzük. $2\pi rZ^M/r/dr$ az r sugaru, dr vastagságu körgyürüben található molekulák számát adja meg. Természetesen a molekulák tengelyére merőleges síkban Z/r/ függvénnyel csak nematikus és szmektikus rendszerekben jellemezhetjük a molekulák eloszlását.

Nematikus fk-ok molekuláinak tömegközéppontjai között nincs korreláció, a molekulák tömegközéppontjai között a legvalószinübb távolságfüggvény τ /z/ sem maximummal, sem minimummal nem rendelkezik. A struktura végtelen kicsiny transzlációval rendelkezik.

A szmektikus fk-ok molekulái rétegesen helyezkednek el és a molekulák közötti legvalószinübb távolságfüggvény maximummal rendelkezik. τ/z/ a molekulák hosszával arányos c paraméterrel periódikus. A molekulák nagy valószinüséggel antiparallelen helyezkednek el a rétegekben.

a./ Röntgendiffrakciós vizsgálatok

Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal a különböző eloszlásfüggvényeket állapitjuk meg. Az fk-ok szénből, nitrogénből, oxigénből és a röntgensugarakat alig szóró hidrogénből épülnek fel. Itt két méréstipussal - elektromos ill. mágneses térrel és tér nélkül - foglalkozunk. Egy-egy röntgendiffrakciós vizsgálatot mutatunk be benzol-azoanizol-α^1-naftilamin-on /BAN/ tér nélkül és para-azoxi-anizol-on különböző terekkel [Cs 63]. A BAN szerkezeti képlete:

$$C_6H_5N{=}N- \langle\!\rangle -N{=}CHC_6H_4OCH_3$$

151 °C-on alakul át izotróp folyadékká. Lehülés során jut nematikus állapotba és még 35,5 °C-on is 15000 poisse viszkozitással rendelkezik. A normált és korrigált intenzitásokat a 47. a. ábrán mutatjuk be. Az r és r+dr sugaru gömbhéjban található atomok számát, azaz a $4\pi r^2\rho/r/$ függvényt a mért $I/Q/$ intenzitásból a

$$g/r/ = 4\pi r^2\rho\ /r/ = 4\pi r^2\rho_o + \frac{2r^2}{\pi}\int Q^2\ I/Q/\ \frac{\sin Qr}{Qr}\ dQ$$

összefüggés alapján számithatjuk ki. Itt

$$I/Q/ = \frac{I_n}{f^2} - 1, \qquad Q = \frac{4\pi\sin\vartheta}{\lambda} \qquad \rho_o = \frac{\rho}{1{,}65A}$$

ρ az anyag sürüsége gr/cm^3-ben, A a szén atomsulya, f a szén atomi szórásfüggvénye /az ábrákon szaggatott vonallal rajzoltuk be/. A $g/r/$ radiális sürüségfüggvényt a 47.b. ábrán láthatjuk. A radiális sürüségfüggvény alapján azonban nem tudjuk megmondani, hogy az atomok melyik molekulához tartoznak. Igy a mért csúcsok közül más adatok alapján válogatjuk ki a molekulák közötti távolságokra jellemző értékeket.

Orientált, hengeres szimmetriával rendelkező anyagmintán az eloszlásfüggvényt az OX tengely irányában mért intenzitásokból közvetlenül meghatározhatjuk. Az OX-tengely irányában mért normált intenzitást a 47.c. ábrán láthatjuk. Az atomoknak a molekula-tengelyekre merőleges sikkal való metszéspontjuk eloszlását

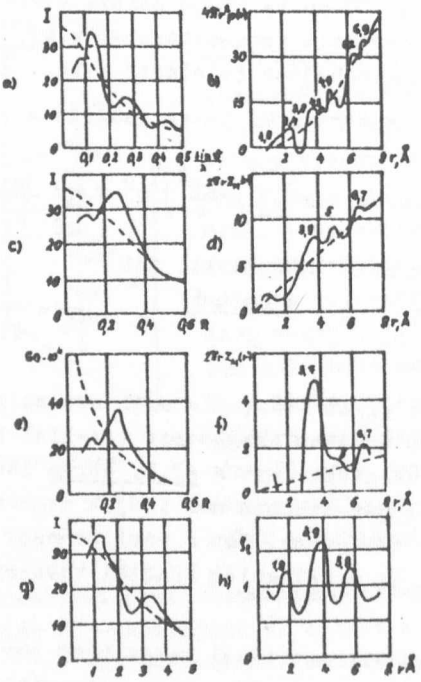
$$2\pi rZ/r/ = 2\pi rZ_o + 4\pi^2 r\int I/q/\ I_o/2\pi rq/\ qdq$$

összefüggés alapján számitjuk ki. Ez látható a d. ábrán.

Itt $q = \frac{2 \sin \vartheta ekv}{\lambda}$, I_o nulladrendü Bessel függvény. Egyszerü geometriai formáju molekuláknál $Z_o = \rho_o^{2/3}$. Ha szórócentrumként nem az atomot, hanem a molekulát tekintjük, akkor a

$$I/q/ = \frac{I_n - \overline{F_M^2}}{\overline{F^2}}$$

összefüggés alapján a molekulák eloszlására jellemző $z^M/r/$ függvény határozható meg.



47. ábra.

BAN-on szórt röntgensugárzás normált intenzitása és a különböző eloszlásfüggvények a folyadék-kristály-állapotban

Hengeres szimmetrikus átlagolás miatt

$$\overline{\left|F_M\right|^2} = \left[\sum_{i=1}^{n} f_o \,/q/\, I_e \,/2\; r_i q/\right]^2$$

$$\overline{\left|F_M\right|^2} = \Sigma\,\Sigma\; f_i f_k\, I_e/\, 2\pi\, r_{ik} q\;/$$

A kisérleti adatokat $\overline{|F_M|^2}$ függvényre normálják. Ezeket szaggatott görbével jelöltük az ábrán. Z_o az 1 Å-nyi területen áthaladó molekula-tengelyek száma. A csúcsok alatti területből a szomszédok számát határozhatjuk meg. A 3,7 Å-nél lévő csúcsból 6 molekula adódik a legközelebbi szomszédok számára.

A csúcsok helye ρ /r/ függvény alapján	1,8	2,4	3,8	-	4,3	-	4,9	5,2	-	-	6,2	6,9
molekulán belüli távolságok	1,4	2,46	-	4,26	4,3	4,4	4,9	-	5,57	5,78	-	6,98
Csúcsok helye Z/r/ alapján			3,9				5				6,7	
Csúcsok helye Z^M/r/ alapján			3,7				5				6,7	

A függőleges irányban mért intenzitásokból a molekulán belüli távolságok határozhatók meg. Az atomok lineáris eloszlásfüggvényét a molekulák hossztengelye irányában

$$\rho_\ell = \rho_{o1} + \frac{1}{\pi} \int I(Q) \cos(Qv)\, dQ$$

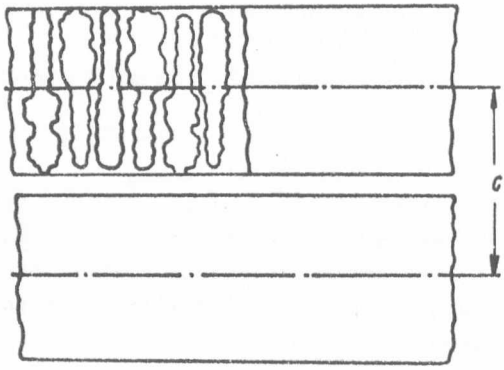
alapján számitjuk ki. $\rho_{o1} = \rho_o^{1/3}$. Ezt mutatjuk be a 47.h. ábrán.

Az eddigi vizsgálatok alapján megalkothatjuk a folyadékkristály modelljét. Ez látható a 48. ábrán.

Szmektikus folyadékok vizsgálatával a molekularétegek miatt fellépő jellegzetes reflexiót is sikerült kimutatni. A molekulák alakja és a röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján a legvalószinübb modellnek a 49.ábrán látható adódott.

48. ábra

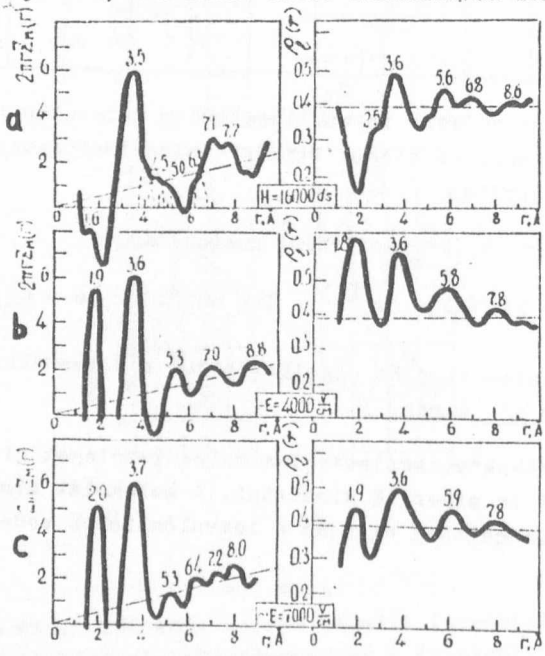
BAN nematikus folyadékkristály szerkezete röntgendiffrakciós mérések alapján



49. ábra

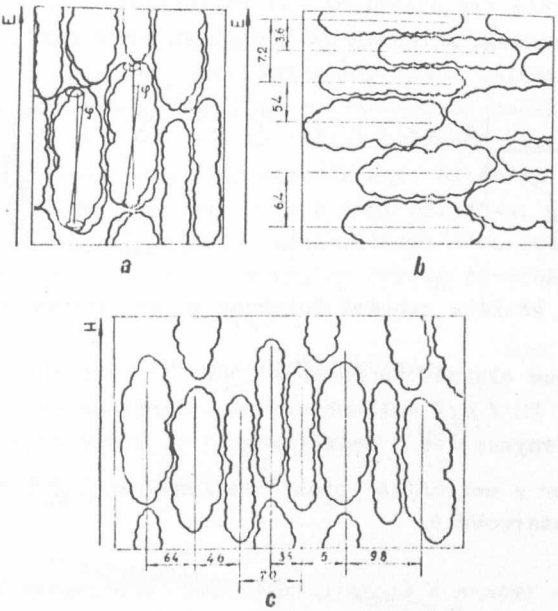
Szmektikus n,n^1-nonoxy-benzal-toluidin szerkezete

Para-azoxy-anizol eloszlásfüggvényeit az 50. ábrán, szerkezetét az 51. ábrán mutatjuk be, különböző külső körülmények között.



50. ábra

A molekulatengelyek hengeres eloszlásfüggvénye $2\pi rZ_M/r/$ és $\varrho_l/r/$ az atomok lineáris eloszlásfüggvénye a tengely irányában para-azoxy anizolban a - mágneses térben, b - elektromos térben, c - váltakozó elektromos térben



51. ábra

Para-azoxy-anizol modellje
a - állandó elektromos térben,
b - váltakozó elektromos térben és
c - mágneses térben

b./ Folyadékkristályok szerkezetének vizsgálata fénysugarakkal

A folyadékkristályok tanulmányozásához kezdetben fénysugarakat használtak. Polarizációs mikroszkóppal tanulmányozták a különböző fázisra jellemző szerkezeteket /fonalas stb./, texturákat, fk-csirák megjelenését fázisátmenetek során [Cs 62] .

Itt részletesebben csak a koleszterikus szerkezetre jellemző spirálhossz megállapításával foglalkozunk. Lényegében négy mérési módszerről beszélhetünk.

1./ A mintára eső és a mintán áthaladó fénysugarak szórási szögeit mérjük és a

$$k\lambda = 2nP \sin\theta_B = 2\,nP \cos\frac{1}{2}\left\{\sin^{-1}\left/\frac{\sin\varphi_i}{n}\right. \pm \sin^{-1}\left/\frac{\sin\varphi_s}{n}\right.\right\}$$

Bragg-egyenlet felhasználásával számítjuk ki a P spirálhosszt. A + és - jelet a molekulák kétféle /az elektródákkal párhuzamos + és merőleges -/ elrendeződése határozza meg, mint ezt az 52. ábrán bemutatjuk.

52. ábra. A kétféle szórási folyamat koleszterikus anyagon

A reflektált spektrum alakját Subramanyam [Su 71] számolta. A koleszterikus anyag tehát $\lambda \leq 2n / \lambda/P$ hullánhosszuságu fénysugarakat képes csak reflektálni. Ha a fénysugarak a spiráltengellyel párhuzamosak

$\lambda_{max} = 2$ nP, ekkor a maximális intenzitás /reflektált/ hullámhosszából a spirálhossz meghatározható.

ii./ Ha a molekulák iránya a mintatartó falával párhuzamosak, a spiráltengely rá merőleges, akkor a molekulák elfordulásának irányával egyező elektromos vektoru, cirkulárisan poláros fény áthaladhat, az ellentétesen cirkulárisan poláros erősen reflektálódik a mintán. Az optikai forgatóképesség mérésével a

$$\alpha = - 4{,}5.10^{4} n \frac{P}{\lambda^2} \quad , \quad n = \frac{n_e - n_o}{2}$$

egyenlet felhasználásával P meghatározható.

iii./ Mivel a maximális reflexió $\lambda_{max} = nP$, és a spirál hossza általában az infravörös fény hullámhosszával egyezik meg, a különböző fény hullámhosszak mellett mért infravörös transzmisszió minimumából a spirálhosszt meghatározhatjuk [Ba 70].

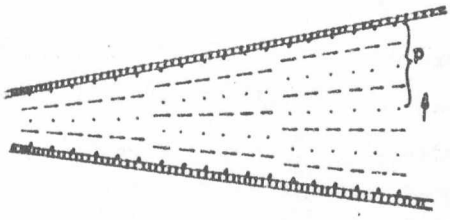
iv. Grandjean-vonalak mérése

Grandjean [Gr 21] észrevette, hogy ha koleszterikus anyagot ékalaku tartóba teszünk, azon éles, szines csikok figyelhetők meg és a reflektált fény hullámhossza az ék szükülése irányában csökken. A jelenséget de Vries [Vr 51] és Cano [Ca 68] magyarázták meg, a következőképpen. Tekintsük az 53. ábrát. A falak mentén a molekulák a fallal párhuzamosan /pontok/ helyezkednek el, a spiráltengelyek a fallal $90^{0} + \varphi$ szöget zárnak be. φ az ék nyilásszöge. Fél spirálhossznál a molekulák iránya ellentétes, ami gyakran azonos orientációnak felel meg. Ezért az ékben P/2 egészszámu

többszörösének megfelelő számú spirál alakul ki. A minta vastagságának csökkenésével a molekularétegek /spirálok/ száma változatlan marad, csak a spirálhossz /és a reflektált fény hullámhossza/ csökken, amig egy ugrás nem következik be, ahol egy fél spirállal kevesebb réteg alakul ki. Itt a spirálhossz ismét az előbbivel egyezik meg. Az ábrán csak azokat a molekulákat rajzoltuk be, amelyek vagy a rajz síkjában, vagy arra merőlegesen helyezkednek el. Az irányszingularitások okozzák a Grandjean által észlelt éles csikokat. A két csik között lévő a távolság mérésével, a

$$P = 2a\sin\varphi$$

összefüggés felhasználásával P meghatározható.



53. ábra
Grandjean-vonalak keletkezése

c/ Biológiai rendszerek szerkezetének vizsgálata

A biológiai rendszerek vizsgálatánál a röntgendiffraktométerrel szemben sajátos követelményeink vannak. A hőmérséklet állandóságát, a vizsgálat alatt lévő rendszer kémiai összetételét, a viz tartalmának állandóságát biztositani kell. A méréseket a kisszögű szórás tartományára is ki kell terjesztenünk. Általában Guinier-tipusu berendezést használnak. A Cu K α_1 vonalát hajlitott kvarc kristállyal fókuszálják az anyagmintára. A minta vákumban, csillám ablaku tartóban helyezkedik el. A mérés elvégzése után a diffrakciós maximumokat a szokásos módon indekszeljük, és ebből a rendszer szerkezetét, szimmetriáját meghatározzuk. A folyadékkristályok egy vagy két dimenziós periodikus rendszert alkotnak. Az ilyen rendszerek reflexiós maximumai közötti távolságokat az V. táblázatban adjuk meg.

V. táblázat

Egy dimenziós rendszer:

lamelláris $d'_{hkl}=\frac{1}{d}$

Két dimenziós rendszerek:

Ferde $d'^{2}_{hk}= h^2a^{x2} +k^2b^{x2} -2hk\, a^xb^x\sin\varphi$

$\sigma = /a^xb^x\sin\varphi/^{-1}$

Derékszögü $d'^{2}_{hk} = h^2a^{x2} + k^2b^{x2}$

primitiv $\sigma = /a^xb^x/^{-1}$

Derékszögü $d'^{2} = h^2a^{x2} + k^2b^{x2}$, $h + k = 2n$

lapközepes $\sigma = / 2a^xb^x/^{-1}$

Hexagonális $d'_{hk}= a^{x2} / h^2 + k^2 - hk/$

primitiv $\sigma = \frac{2a^{x-2}}{\sqrt{3}}$

Jelölések: d'_{hkl} a hkl indexü reflexióknak megfelelő reciprok távolság

a^x, b^x a reciprok rácsok oldalai

σ két dimenziós primitiv cella területe

Már sokszor hivatkoztunk a röntgendiffrakcióval kapott eredményekre. Ezért itt csak a lipid-viz rendszer néhány sajátosságára mutatunk rá. Tekintsük ismét a 7. és 8. ábrát.

Röntgendiffrakciós képben a micellás oldatban néhány széles csucsokból álló sáv található a 20-100 Å-nyi távolságoknak és egy diffuz csucs a 4,5 Å távolságnak megfelelően. A koagel fázisban éles csucsok lépnek fel mind a nagy, mind a kisebb távolságoknak megfelelően. A folyadékkristálytartományban a nagy távolságokhoz tartozó csucsok élesek, a 4,5 Å-hez tartozó csúcs széles, diffuz. A T_q vonal a szénhidrogén láncok olvadáspontját adja meg. A középső fázisban mért röntgendiffrakciós vonalak távolságaránya 1: 1/3 :1/2 :1/7, ez hexagonális szerkezetre utal. A tiszta fázisban a lamelláris szerkezetnek megfelelő 1: 1/2 :1/3 :1/4 arányokat mértek. A középső és tiszta fázis között derékszögü és komplex hexagonális fázisokat találtak. Ezeket a szerkezeteket a 8. ábrán mutattuk be.

Diszpergált lipid aggregátumokról fénysugarakkal szerezhetünk még információkat. Méretük a diszpergálás lehetőségétől függ. Sűrűségük az 5.10^{-7} gr/ml értéket is elérik. Egy aggregátumban mintegy 25 ooo molekula található. Ultrahang-besugárzással ezek a "zavaros" rendszerek átlátszó oldatokká alakithatók át. Szedimentációs és viszkozimetrikus módszerek azt mutatják, hogy a lamelláris szerkezet még ekkor is fennmarad és az aggregátum molekulasúlya 1.10^6 értékűre csökken az előbbi 20.10^6 helyett. Hasonló értékeket mértek mitokondriális foszfolipideknél, amikor fokozatosan vizet adtak az organikus oldószerekben oldott lipid oldatokhoz.

Lizo-leticin is könnyen képez vizzel optikailag átlátszó diszperz rendszert. Ezek az aggregátumok 200-300 lizo-leticin molekulát tartalmaznak.

2. Irányfluktuációk vizsgálata

a/ Irányfluktuációk vizsgálata fénysugarakkal

Nematikus folyadékkristályokban a molekulák egy rögzitett $\underline{n}_o$ irányba igyekeznek beállni. Az egyedi molekulák iránya azonban fluktuál ezen átlagos irány körül. Az $\underline{r}$ pontban lévő molekula iránya $\underline{n}/\underline{r}/$ kissé különbözik az $\underline{n}_o$ iránytól. Ezek a fluktuációk erős fényszórást eredményeznek. Az első kisérletet Chatelain [Ch 51] végezte el. Abban az időben azonban még nem tudták a szórt sugárzás frekvencia-eloszlását meghatározni. Optikailag egytengelyü anyagmintán szórt sugárzás szög és energia-eloszlását / / a

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dw} = \frac{\pi}{2\lambda^4} \int d\underline{r} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i(Qr-\omega t)} < \delta\varepsilon_{fi}(o,o)\, \delta\varepsilon_{if}\ (r,t) >$$

hatáskeresztmetszettel irhatjuk le. $< >$ a termikus átlagolást

$$\delta\varepsilon_{if}(r,t) = \underline{i}\ \hat{\varepsilon}\ \underline{f}$$

a dielektromos tenzor fluktuációt leiró része /az $\underline{r}$ pontban, t időpillanatban/, $\lambda = 2\pi C/w_o$ a fénysugár hullámhossza vákuumban. $\underline{w}_o$, $\underline{k}_o$, $\underline{i}$ a beeső fény frekvenciája, hullámvektora és polarizációs egységvektora, $\underline{w}_1$, $\underline{k}_1$, f ugyanezek a mennyiségek a szórt fényre vonatkozóan.

$$w = w_o - w_1 \qquad /w << w_o/ \quad \text{az energia-,}$$

$$\underline{Q} = \underline{k}_o - \underline{k}_1 \qquad \text{az impulzusváltozást irják le.}$$

A dielektromos tenzor fluktuációja a $\delta\,\underline{n}/\underline{r}/$ direktor fluktuációjából származik. $\underline{n}\ /\underline{r}/ = \underline{n}_o + \delta\,\underline{n}$ és

$$\delta\varepsilon_{if} = \varepsilon_a \left[\delta\underline{n}\underline{i}\underline{f}_o + \delta\underline{n}\underline{f}\underline{i}_o \right]$$

$$t_o = \underline{f}_o\, \underline{n}_o\,, \qquad i_o = \underline{i}\, \underline{n}_o$$

Szimmetriaokokból $\delta \underline{n}$ vektort két komponensre célszerű bontani: az egyik a $/\underline{Q}, \underline{n}_o/$ síkban, a másik a síkra merőlegesen helyezkedik el.

$$\underline{e}_2 = (n_o \times Q)(Q \sin\varphi)^{-1}$$

$$\underline{e}_1 = \underline{e}_2 \times \underline{n}_o$$

Legyen $i_\alpha = \underline{e}_\alpha \underline{i}$, $f_\alpha = \underline{e}_\alpha \underline{f}$; $/\alpha = 1,2/$. Így a differenciális hatáskeresztmetszet tisztán geometriai részére $/i_\alpha f_o + i_o f_\alpha/^2$ és az $S /Q, w/$ szórásfüggvényre bomlik szét, nevezetesen

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\pi}{\lambda^4} \sum_{\alpha=1,2} S_\alpha(Q,\omega)(i_\alpha f_o + i_o f_\alpha)^2$$

ahol

$$S_\alpha(Q,\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega t} < \delta n_\alpha(-Q,0)\, \delta n_\alpha(Q,t)$$

és

$$\delta n_\alpha(Q,t) = \int d\underline{r}\, e^{iQr}\, \delta n_\alpha(r,t)$$

a korrelációs függvények Fourier-transzformáltjai.

Az irányfluktuáció statikus része

Ha a koordinátarendszer $\underline{z}$ tengelyét az $\underline{n}_o$ átlagos orientáció-direkciós vektor irányában vesszük fel, az irányfluktuációt $n_x/\underline{r}/$ és $n_y/\underline{r}/$ komponensek segítségével írhatjuk le. Az $\underline{n}/\underline{r}/$ irányvektornak $\underline{r}$ és $\underline{r}'$ helyen felvett értékei között a térbeli korrelációt

$$< n_x/\underline{r}/\, n_x/\underline{r}'/ > \quad = n_y/\underline{r}/n_y/\underline{r}'/ = \frac{k_B T}{4\pi K R} e^{-\frac{R}{\xi}} \quad \text{vagy} \quad \exp -\frac{R}{}$$

függvénnyel jellemezhetjük; feltételezve, hogy a rendszert egy $K = K_{11} = K_{22} = K_{33}$ rugalmas állandó jellemzi. $\underline{R} = \underline{r} - \underline{r}'$ jelölést alkalmaztuk. ξ A korrelációra jellemző hossz.

A sugárzások szóródása a korrelációs függvény Fourier-transzformáltjával, azaz a

$$\langle |n_x(\underline{k})|^2 \rangle = \langle |h_y(\underline{k})|^2 \rangle = \frac{\Omega k_{13} T}{K(k^2 + \xi^{-2})}$$

Ornstein-Zerinike tipusu szórásfüggvénnyel arányosak. $\underline{k}$ a hullámvektort, Ω az anyag térfogatát jelöli. H mágneses térben a korrelációs hossz

$$\xi = \sqrt{\frac{\chi_a}{K}} \cdot \frac{1}{H}$$

egyenlőséggel adható meg. χ_a az egységnyi térfogat szuszceptibilitása.

A gyakorlati esetekben persze legalább három rugalmas állandóval kell jellemeznünk a rendszert, és ekkor

$$\langle |n_\alpha(\underline{k})|^2 \rangle = \Omega k B T \frac{1}{K_{33}k_2^2 + K_{\alpha\alpha}k_1^2 + \chi_a H^2}$$

összefüggést kell használnunk. Az irányfluktuációk korrelációs hossza 10 kG mágneses térben mikron nagyságrendű, igy vizsgálatára csak a fénysugarakat használhatjuk fel.

Az irányfluktuáció a rendszer dielektromos állandóját modulálja. Az $\hat{\varepsilon}$ /r/ dielektromos tenzor ismeretében a fényszóródás szögeloszlására

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \quad \frac{\pi}{\lambda^4} \langle | \underline{f}\hat{\varepsilon}(k)\, i|^2 \rangle \left(\frac{\varepsilon\omega}{4\pi c}\right)^2 \cdot$$

$$\cdot \langle |n_1(\underline{k})|^2 \rangle \left(i_i f_2 + i_2 f_1\right)^2 + \langle |n_2(\underline{k})|^2 \rangle \left(i_2 f_2 + f_2 i_2\right)$$

összefüggés adódik.

Feltételezzük, hogy a fény w frekvenciája $w \approx w_1$ nem változik a szórás folyamán.

Nagyságrendi becslés alapján az irányfluktuációból származó szóródás

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} \sim \frac{1}{(k\,a)^2}$$

x a sűrüségfluktuációból származó szórás

k^{-1} az optikai hullámhossz, 10^4 Å nagyságrendű, a $\simeq 5$ Å a molekulasugár.

Igy már érthető a nagymértékü fényszóródás, zavarosság, amelyet tapasztalunk folyadékkristályokban az izotróp folyadékokhoz képest, továbbá, hogy a szórt fény erősen depolarizálódik, és a mágneses tér hatására a

a fényszóródás csökken. Mivel az elasztikus állandók és a T hőmérséklet viszonylag csak kicsit változik, a nematikus tartományban a korrelációs hossz és a szórási hatáskeresztmetszet is gyenge hőmérsékletfüggést mutat.

Kisszögű fényszóródásból a következő információkat szerezhetjük a folyadékkristályokra vonatkozóan:

a./ H = 0 esetében a K rugalmas állandókat, $K_{\alpha\alpha}$ /K_{33} hányadost

b./ erős mágneses térben χ_a ismeretében a három rugalmas állandót határozhatjuk meg.

A rétegtávolság fluktuációja

A szmektikus folyadékok, mint láttuk, folyadékrétegből épülnek fel. A rétegek közötti távolság azonban nem állandó, torzulás lép fel bennük, rugalmasság keletkezik, a rétegek közötti távolság fluktuál.

Külső tér nélkül kis kimozdulásokra a szabad energia

$$F = F_o + \frac{1}{2} B \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)^2 + \ldots$$

alakban írható. Az előbbi megfontolásokhoz hasonlóan a szórt sugárzás intenzitása

$$\langle |u(Q)|^2 \rangle \quad \frac{K_B T}{B Q_z^2 + K_1 \left(Q_x^2 + Q_y^2\right)}$$

mennyiséggel arányos. A rétegek közötti távolság azonban néhány Angström. Így a jelenség tanulmányozásakor is néhány Angströmnyi hullámhosszúságú sugárzást, tehát röntgen- vagy neutronhullámokat kell választanunk.

2.2. Az irány-fluktuációk dinamikájának vizsgálata fényszórással

Az irányfluktuációk időbeli viselkedését Leslie és [Le 66, Cr 69] vizsgálta a hidrodinamikai egyenletek felhasználásával. Szerintük az irányfluktuációk viselkedését közelítőleg, egymástól független két módus, két relaxációs folyamat határozza meg. Az egyik nematikus szerkezet, egy molekulakonfiguráció elcsavarodásából származó lassú relaxáció, amelynek sebességét KQ^2/η mennyiség határozza meg. A szerkezet elcsavarodásából származó nyomatékot a súrlódás egyensúlyozza ki.

A másik relaxáció az anyag többi részében létrejövő effektus, amelyet az örvénylés diffuziója határoz meg.

A fénysugarak szóródását leíró szórásfüggvény így két Lorentz-formáju függvény szuperpozíciója:

$$S_\alpha(Q,\omega) = S_\alpha(Q)\,\frac{1}{\pi}\left[\frac{u_{s\alpha}}{\omega^2 + \omega_{s\alpha}} - \frac{\eta\, Q^2}{\omega^2 + u^2_{F\alpha}}\right]$$

Az $u_{s\alpha}$ lassu módusza

$$u_s \sim \frac{KQ^2}{\eta}$$

u_{fd} gyors módusza

$$u_F \sim \frac{\eta}{\rho}\, Q^2$$

közelitő kifejezések adhatók meg. Fénysugarak esetében $Q \tilde{=} 10^4 cm^{-1}$, igy $u_s \sim 10^3\ sec^{-1}$, mig $u_F \sim 10^7\ sec^{-1}$ értékek adódnak.

A szórásfüggvény első tagja alatti terület $\eta\, Q^2/u_s$, a második tagja alatti $\eta Q^2/u_F$. Tehát a második csucsintenzitás 10^{-4}-el kisebb /$K = 10^{-6}$ din, $\rho \approx 1 g/m^3$, $\eta = 0{,}1$ poisse/.

Megjegyezzük, hogy a hangterjedési sebesség folyadékkristályokban 10^5 cm/sec, amihez $\omega \sim 10^8$/sec frekvencia tartozik.

b./ Magrezonancia-vizsgálatok folyadékkristályokban

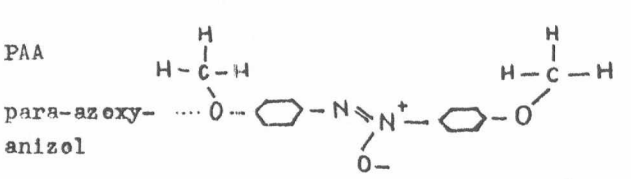
Izotróp folyadékok vizsgálatának egyik ismert módszere a magmágneses rezonancia-módszer. Para-azoxy-anizolon izotrópfolyadék-állapotban, H = 7300 G mágneses tér mellett egy 0,1 G rezonancia vonalat [Sp 53] mérték. A magrezonancia jelét a hidrogén atom spinje szolgáltatja. Izotrópfolyadék-állapotban a hidrogének izotróp helyzekednek el a rendszerben, innen az egy vonal.

A hőmérséklet csökkentésével ennek a jelnek az amplitudója lecsökken, és a folyadékkristály-állapotban három komponens jelenik meg. A szomszédos csucsok közötti távolság 3,3 G., intenzitásuk aránya ?:3:? . Szilárd kristályos állapotban ez a struktura megszünik, egy hegyes csucs széles alapon jellegü jelet kapunk.

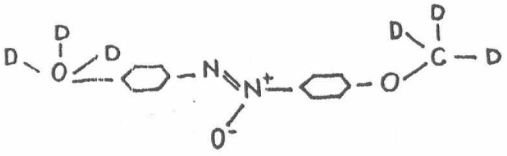
Az 54. ábrán három anyagmintán kapott rezonanciajeleket hasonlítjuk össze.

PAA

para-azoxy-anizol

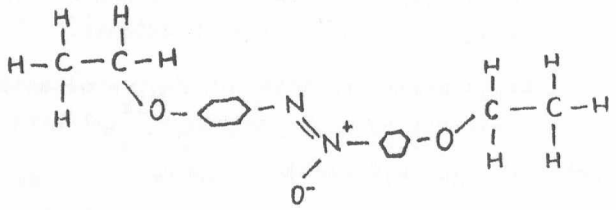


D-PAA



PAF

para-azoxy-fenetol



54. ábra

A D-PAA abban különbözik a PAA-tól, hogy a metil csoport hidrogénjeit deuteronra cseréltük ki. Így a magrezonancia-jel csak a benzolgyűrű hidrogénjeitől származhat. A jel két erős dublettből és egy gyenge központi vonalból áll. A jel alakja a teljes folyadékkristály-állapotban változatlan marad, csak a csúcsok közötti távolság nő a hőmérséklet csökkentésével. Az izotrópfolyadék-átmeneti hőmérsékleteket 0,5 ^{o}C-al megközelítve viszont a központi csúcs hirtelen növekedni kezd, a csúcsok közel kerülnek egymáshoz, és a központi csúcs intenzitása a szomszédos csúcsok intenzitásának 3/2-szerese.

A szélső csúcsok természetesen az izotróp fázisban nem lépnek fel, csak egy keskeny vonal marad. Jain [Ja 55] a jelenséget a következőképpen magyarázta. A molekulák egy része igyekszik a mágneses tér irányába beállni. Ezek potenciális energiája kicsi és két szatellita vonalat adnak.

Azok a molekulák, melyek nem állnak be a tér irányába, nagyobb energiával rendelkeznek, szabadabban forognak. Ezek okozzák a gyenge központi vonalat. Az izotrópfolyadék-fázisátmenethez közel /0,5 °C/ ezeknek a molekuláknak a száma hirtelen megnövekszik, ezért a központi csucs is megnövekszik.

A hőmérséklet csökkenésével a csucsok közötti távolság nő, annak megfelelően, hogy a molekulák orientációjának foka is nő. A PAF a legjobban irányrendezett nematikus anyag a fenti példák közül.

PAF magas hőmérsékleten a PAA-hoz hasonló vonalat ad. A hőmérséklet csökkentésével a központi vonal csökken és két mellékcsúcs jelenik meg. Végül a PAF-ban öt csúcs található. Mivel ez a két molekula csak abban különbözik egymástól, hogy a metil csoport helyett az etil csoportot tartalmazza, a két újabb csúcs forrásául az etil csoportok CH_2-jét kell megjelölnünk, /vagy az etil csoport sokkal orientáltabb fázist alakit ki/.

A magrezonancia-vonalak alakjából a molekulák CH_3,CH_2 gyökeinek forgására vagy diffúziójára következtethetünk. Nem szabad megfeledkeznünk azonban arról, hogy a magmágneses rezonanciamérések mindig mágneses térben történnek, ami a molekulák orientációját növeli.

A rendparaméter mérése

A molekulák dipólmomentumai, a külső H_0 mágneses térhez $\delta H = 3/ur^{-3}/3 \cos^2 \rho - 1/$ térerősséggel járulnak hozzá. /u a molekula mágneses momentuma. ρ A molekulákat összekötő $\bar{r}$ vektor és a külső /H_0/ tér /z irány/ által lezárt szög. Ha a nematikus anyag molekulái S rendparaméterrel jellemezhető rendben helyezkednek el,

$$\delta H = \frac{6/u}{r^3}\left[1 - \frac{3}{5}\sin^2\gamma\right] \cdot S$$

összefüggéssel adható meg. Az x,y,z, koordinátarendszer és a molekulához rögzitett ξ, η, ζ koordinátak szögviszonyait a

$$\cos\varphi = \cos\gamma\cos\Theta + \sin\gamma\sin\vartheta\sin\Theta$$

összefüggés adja meg, ahol Θ a ζ és a z tengely, a ξ és a z-ζ sik normálisa, γ a molekula hosztengelyének az $\bar{r}$ vektorral bezárt szöge.

$\vartheta = \emptyset - \emptyset_0$. $\emptyset$ r vektor, $\emptyset_0$ a tér irányát tartalmazó sik azimutja
ζ a molekulák hossztengelyén halad át.

δH mérésével

$$S = \frac{\delta H}{1 - \frac{3}{2}\sin^2\gamma} \quad \frac{1}{\delta H_{max}} \quad , \quad \delta H_{max} = \frac{6/u}{r^3}$$

összefüggés alapján a rendparaméter megállapitható.

Irányfluktuációk vizsgálata

Az irányfluktuációk modulálják a molekulákban lévő dipólok közötti kölcsönhatást. A dipól-dipól kölcsönhatás modulálása magspin-relaxációhoz vezet. A PAA és RAP benzol gyürüpárjában lévő protonok között fellépő dipól kölcsönhatás okozza a nematikus fázisra jellemző dublett spektrumot. A benzol gyürü proton párjai közötti dipól kölcsönhatás modulálása spinrelaxációhoz vezet. Kétfajta spinrelaxáció lép fel: T_1 longitudinális és T_2 transzverzális relaxáció. Magrezonancia-módszerrel a T_1 relaxációs idő mérhető. T_1 számitások szerint |Bl 69| a következő kapcsolatban van az irányfluktuáció korrelációs függvényével:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9\gamma^4\hbar^2}{8R^6} \; 'I\,/1/ \quad /\omega\,/$$

ahol

$I^1\,/\omega_0\,/$ a $<\delta\bar{n}\,.\,\delta\bar{n}(t)>$ spektrál sürüsége, azaz

$$I^1/\omega_0/ = \frac{1}{V}\int_{-\infty}^{+\infty} \rho\,/Q/\,<|\,n_Q\,|^2>\, e^{-\frac{k}{\eta}Q^2 + \chi_a H^2/t}\; e^{-i\omega_0 t}\; \bar{dQ}dt$$

χ_a a diamágneses szuszceptibilitás anizotróp része. $\rho\,/Q/$ a hullámok sürüsége. R a proton párok közötti távolság. ω_0 a Larmor-frekvencia.

E relaxációs idők változását a fázisátmenet környékén Blinc [Bl 69] tanulmányozta.

Dinamikai vizsgálatok. Impulzus /spinechó-/-módszer

A z irányu mágneses tér az anyagmintában $H_z = H_0 + /\overline{G}\ \overline{r}/$ kifejezéssel adható meg. A molekulák diffuziós mozgásuk során ezen az inhomogén téren áthaladnak, ezért eredeti $/\omega_0 = H_0/$ Larmor-frekvenciájuk megváltozik, ami a transzverzális mágnesezettség csillapodásához vezet. Az $m = Mx + iMy$ transzverzális mágnesezettség az xy síkban precesszál. Az impulzus magmágneses rezonanciamódszernél a 90^o-os impulzus után τ idővel a 180^o-os impulzust újra fókuszáljuk. A mágnesezettség időfüggésére ekkor

$$m/t/ = m_0 \exp.\left[i\ \omega_0 t + i\gamma\ /\overline{Gr}/\ /t-2\tau/ - \frac{\gamma^2 \hat{G}DG\ t^3}{12} + \frac{t}{T^2} \right]$$

kifejezés adódik.

A spinechó-jel $t = 2\tau$ időpontban kezdődik. A jel amplitudója az alkalmazott térgradienstől és a diffuziós állandótól függ. Igy az echo amplitudójának mérésével a térgradiens vagy rögzitett G mellett t függvényében d meghatározható. A 90^o-os és a 180^o-os impulzus között a molekulák elmozdulása hozzájárul az echo csillapodásához.

A gradienst gyakran egy-egy rövid δ szélességü impulzussal állitjuk elő. Ezeket az impulzusokat a 90^o-os és a 180^o-os jel után alkalmazzuk. Igy a molekulák mozgását a tér impulzus közötti Δ intervallumban detektálhatjuk, és az echójel csillapodására

$$m(\Delta) = m_0 \exp /-\gamma^2 \delta^2 \hat{G}DG\ \Delta\ /$$

kifejezés adódik.

3. A rezgési spektrumok tanulmányozása a Raman- és az infravörös-spektroszkópia módszerével

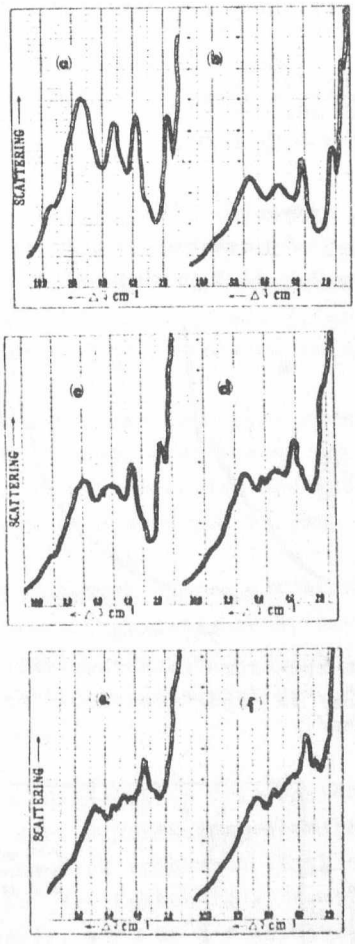
Az első infravörös- és Raman-spektroszkópiai vizsgálatok [Fe 45] csak csekély eltéréseket mutattak a mért nagyszámú spektrumvonalban a fázisátmenetek során. Amer [Am 70] méréseiből vált nyilvánvalóvá, hogy a PAA-ban csak két spektrumsáv van, amelyek érzékenyek arra, hogy az anyagminta szilárd, nematikus vagy izotróp fázisban van. Ezek a sávok 30-100 és 1225-1300 cm^{-1}-ig terjednek. A legpontosabb Raman-méréseket Bulkin [Bu 71] közölte. Spectra Physics Model 125 He-Ne lézerrel /60 mW teljesitménnyel/ felszerelt spektrométerrel végezte a méréseket. A felbontása 1 cm^{-1} volt. Az 55. ábrán a polikristályos anyagmintán mért spektrumokat mutatjuk be szobahőmérséklettől a szilárd-nematikus fázisátmenetig.

A szobahőmérsékleten mért spektrum négy csúcsból és két vállból áll. Amikor a minta hőmérsékletét 90 °C-ra emelték, a csúcsok intenzitása csökkent és az összes csúcs 1-2 cm^{-1}-nek megfelelő frekvenciával eltolódott. Ahogy közeledünk a fázisátmenet-hőmérséklethez /118 °C/, a változás egyre drasztikusabb. 2 °C-al a fázisátmenet alatt a korábbi éles 55 cm^{-1}-es vonal szélessé változott. Ez a szélesedés nem származhat a "hőmérsékleti" kiszélesedésből, mivel a 37 cm^{-1}-es vonal még mindig éles. A d-f spektrumoknál láthatóan a spektrumváltozás egyre határozottabbá válik.

Ezek a spektrumvonalak a rácsrezgésekből származnak. A frekvencia csökkenése analóg az ultrahang terjedési sebességváltozással, amint azt a.-pontban láttuk.

A fázisátmenet során a spektrumban nagyobb változás következik be. Ez látható az 56. ábrán. 40 cm^{-1}-nél viszonylag határozott csucs mellet 50 és 70 cm^{-1}-nél széles vonalak láthatók. 17 cm^{-1}-nél fel kell figyelnünk egy csucsra a nagy háttér mellett.

Az izotróp-folyadék-fázisban a korábbi vonalak eltünnek, vagy a Rayleigh-szórás miatt láthatatlanná válnak.



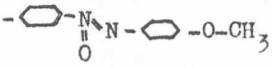
55. ábra

Polikristályos PAA Raman-spektrumának hőmérsékletfüggése kristályos állapotban, a nematikus fázisátmeneti pont felé közeledve.

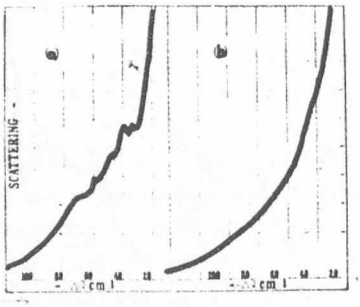
a. 25°C, b. 90°C, c. 116°C hőmérsékleteken.

d-f-ig további 0,3°C-os hőmérsékletemelés esetén

A három vonal integrált intenzitásának hőmérsékletfüggése az 57. ábrán látható. Látható, hogy a 70 cm^{-1}-es vonal a szilárd-nematikus fázisátmenet során eltűnik, a másik két vonal intenzitása hirtelen lecsökken. Ez a két módusz is eltűnik azonban a nematikus- izotróp fázisátmenet során.

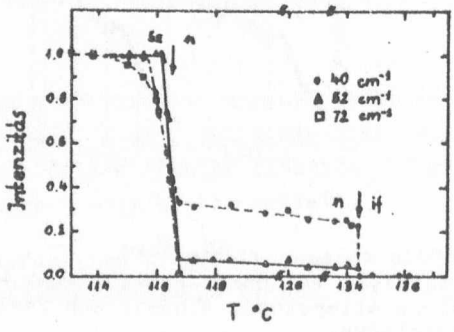
Az eredményeket kvalitative a következőképpen értelmezhetjük. Szilárd fázisban a CH_3-O-  -O-CH_3

molekulák párhuzamosan, egymástól félig eltolva helyezkednek el. A két szomszédos benzolgyűrű egymás mellett van, de az egyik molekula CH_3O csoportja a szomszédos molekula N_2O részével erős kölcsönhatásban van.



56. Ábra

PAA Raman-spektruma nematikus fázisban, 120 °C-on /a.- görbe/ és izotrópfolyadék-fázisban, 140 °C-on /b.- görbe/



57. Ábra

Három Raman-vonal integrált intenzitásának változása szilárd-nematikus /sz-n/ és nematikus-izotróp-folyadék /n-if/ fázisátmenet során

Nematikus fázisban a molekulák még többé-kevésbé párhuzamosan állnak be, de a molekulák helyzete nem rögzitett, és többé-kevésbé szabad rotációs mozgást végeznek.

A 70 cm^{-1} eltünése arra utal, hogy az a molekulák relativ helyzetétől és irányától erősen függ. A másik két vonal nematikus fázisban fennmarad, igy a közeli rendtől kell függnie.

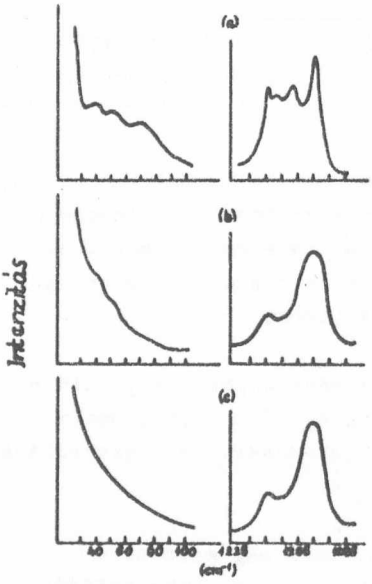
A kapott eredményeket a következőképpen értelmezhetjük. Kristályos fázisban a fázisátmenethez közeledve egyes rácserők fennmaradnak, mások elveszitik hatásukat. Ez azt eredményezi, hogy egyes rácsrezgések frekvenciája a kisebb frekvenciák felé tolódik el. A ferroelektromos anyagok fázisátmenetéhez hasonlóan lágy /soft/ móduszok lépnek fel.

Egy másik értelmezési lehetőség, hogy az összes rácsrezgés frekvenciája és sávszélessége lényegében állandó, kivéve csak egy "móduszt", amely eredetileg 68 cm^{-1}-nél volt és a hőmérséklet növekedésével a frekvenciája gyorsan nullára csökken. Csak egy "soft modus" van.

A nematikus fázisban észlelt csúcsok minden valószinüség szerint a transzlációs és rotációs móduszokból származnak, amelyek frekvenciáját az azoxy és metoxi csoportoknak a szomszédos molekulákkal való kölcsönhatásai határozzák meg. Ezek dipól kölcsönhatások, amelyek éppen a nematikus fázis létéért felelősek.

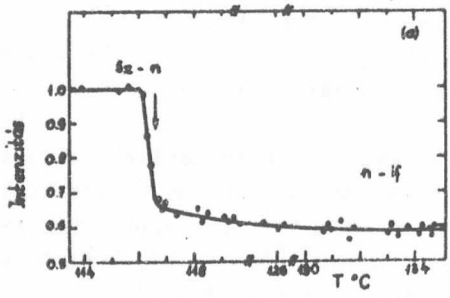
A molekulák gátolt rotációs mozgásánál a frekvenciák a főtehetetlenségi momentummal forditva arányosak. A hosszukás molekulának két tehetetlenségi nyomatéka és a és b tengelyek irányában közel azonos, mig a harmadik /c irányu/ lényegesen kisebb. Igy feltehetjük, hogy a 17 cm^{-1}-es vonal a molekula rotációs mozgásából, a 40 cm^{-1} a molekula-hossztengely irányába haladó gátolt transzlációs mozgásból származik. Izotróp folyadékban ez a módusz lényegében szabad transzlációs mozgássá válik.

A magasabb 1225 - 1300 cm^{-1}-es sáv viselkedését Amer tisztázta. A mért spektrumok az 58. ábrán láthatók. Ezek a spektrumok négy szimmetrikus vonalra bonthatók: 1246 ± 2, 1252, 1261 és 1276 cm^{-1}.

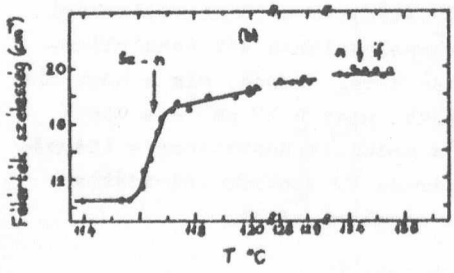


58. ábra
P-azoxy-anizol spektrumai

Intenzitásviszonyuk 3,7 : 1:4, 2: :6,3. A hőmérséklet növelésével a három alacsonyabb frekvenciáju vonal intenzitása gyorsan csökken és egy széles sávvá alakul át. Az 59.ábrán az 1246 cm^{-1} vonal integrált intenzitása látható, a hőmérséklet függvényében. Látható, hogy a szilárd-nematikus fázisátmenetnél hirtelen esés következik be.



59. ábra
Az 1246 cm^{-1}-es vonal integrált intenzitásának hőmérsékletfüggése az sz-n és az n-if fázisátmenet során



60. ábra
Az 1276 cm^{-1}-es vonal félérték-szélessége fázisátmenetek során, a hőmérséklet függvényében

Ugyanakkor a nematikus-izotróp fázisátmenetnél nincs ilyen ugrás. Az 1276 cm^{-1}-es vonal integrált intenzitása nem változik a fázisátmenet során, de a vonal szélessége igen, mint a 60. ábrán látható.

A három kisebb frekvenciáju módusz a CH_3O-/C_6H_4/-NO csoport rezgő mozgásából származhat. Ezt a mozgást a szomszédos molekulák kölcsönhatása erősen befolyásolja. Mivel nematikus fázisban a szomszédos molekulák rendezettsége lecsökken, a molekulák szabadon mozoghatnak. Annak valószinüsége, hogy a két szomszédos molekula relativ helyzete és iránya olyan maradjon, mint szilárd fázisban, lényegesen kisebb, ezért a vonalak intenzitása lecsökken. A másik vonal szélességének hirtelen növekedése a molekulák rotációs mozgásának megkezdésére utal.

Láthatjuk, hogy a Raman-vonalak a szomszédos molekulák közötti rövid hatótávolságu kölcsönhatásokra érzékenyek, a közeli rend tanulmányozásának a Raman-spektroszkópi jó kisérleti módszere.

4. A folyadékkristályok mikrodinamikájának vizsgálata neutronokkal

A folyadékkristályok hidrogént tartalmazó anyagok. A hidrogén lassu neutronokra vonatkozóan /65/5 meV/barn/ nagy szórási hatáskeresztmetszettel rendelkezik. Ezért a lassúneutron-spektroszkópiát sikeresen alkalmazták hidrogént tartalmazó anyagok mikrodinamikájának vizsgálatára [Eg 70, Ba 67, Ba 70] .

A kisenergiájú, hideg neutronok /$E_o \lesssim 5$ meV/ kétféleképpen szóródhatnak az anyagmintákon:

a./ rugalmatlanul, amikor neutronok az anyag kvantumos energianivóin energiát nyernek vagy veszitenek,

b./ kvázirugalmasan, amikor a molekulák diffúziós mozgásán nyernek vagy veszitenek energiát. /Ha a diffuziós mozgás elhanyagolhatóan kicsiny, a szórás rugalmas/.

Az előbbi esetben a mintára eső neutronenergiák mellett a Raman-spektroszkópiában kapott spektrumokhoz hasonlóan rugalmatlan neutonintenzitáscsúcsok mérhetők. Az utóbbi esetben a mintára eső neutronenergia közül a spektrum kiszélesedése állapitható meg.

A kvázirugalmas kiszélesedés Lorentz-tipusú saját korrelációs függvénnyel, azaz a szórt intenzitással arányos Lorentz-formáju szórásfüggvénnyel $S(Q,\omega)$ értelmezhető.

Nevezetesen az

$$S/Q\,\omega/ = \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2}{/DQ^2/+\omega^2}$$

összefüggés áll fenn. Itt D a molekulák diffuziós állandóját, Q a neutronok szórásvektorát, $\hbar\omega$ a neutronok energiacseréjét jelöli.

$$\bar{Q} = \bar{k} - \bar{k}_o$$

$$\hbar\omega = E_o - E$$

$\bar{k}_o$ = a mintára eső E_o energiájú

$\bar{k}$ = a mintán szóródott E energiájú neutronok hullámvektorai.

A kvázirugalmas spektrum-félérték szélességének méréséből a

$$\Delta E = 2\hbar DQ^2$$

egyenlet alapján a molekulák diffuziós állandója meghatározható. A folyadékkristályok molekulái aszimmetrikusak, ezért várhatjuk, hogy a diffuziós állandó is aszimmetrikus. A diffuziós állandó a molekulatengellyel párhuzamos és rá merőleges irányban különböző. A viszkozitás aszimmetriájából is következtethetünk erre az effektusra /Lásd I. fejezet/ [Mi 46] .

A neutronok hatáskeresztmetszete a $\bar{\xi}$ polarizációs vektorú normál móduszon / $\bar{\xi}\ \bar{Q}^2$/ mennyiséggel arányos [Eg 70] .

A neutronok érzékenyen reagálnak arra, hogy az anyag molekulái diffuziós móduszának polarizációs vektora milyen szöget zár be a neutronok szórásvektorával.

Igy, ha elektromos vagy mágneses térrel orientáljuk az anyagminta molekuláit, a neutronok szórásszögének, ill. az anyagminta helyzetének megválasztásával a diffuziós állandót mérhetjük külön a molekulák hossztengelyével párhuzamos és rá merőleges irányban. Az anyagmintának és a neutronok hullámvektorainak viszonylagos helyzetét a 61. ábrán mutatjuk be.

61. ábra

Az anyagminta □ , az elektromos tér ε és Q a szórásvektor viszonylagos elhelyezkedése neutron-szórás-kisérleteknél

Abban az esetben, amikor a molekula dipól momentumának iránya nem egyezik meg a molekulatengelyek irányával, hanem azzal bizonyos szöget zár be, természetesen az elektromos térnek a szórásvektorral is megfelelő szöget kell bezárnia.

Bizonyos esetekben a molekulák diffuziós mozgása sem jellemezhető ilyen egyszerü diffuziós modellel, a diffuziós mozgás is különböző tipusu mozgásokból tevődhet össze /pl. tömegközéppont transzlációs mozgása és rotációs diffuzió [La 65] , de ez a kiértékelés jellegén és a módszer jellegzetességén nem változtat.

A molekulák transzlációs diffuziós állandója $\sim 10^{-5}$ $cm^2 sec^{-1}$, érték körül van, igy a kvázirugalmas kiszélesedésre

$$E \lesssim 3 \text{ meV}$$

érték várható.

A Raman-spektroszkópi tárgyalásánál láttuk, hogy a folyadékkristály-állapotra jellemző energianivók $\sim$ 100 meV-osak és 10 meV-nál kisebb energiájúak. A nivók egymáshoz képest mintegy 5 meV távolságra vannak. Ilyen energianivók tanulmányozásához kis neutronenergiát /$E_0 \sim 5$ meV/ célszerü választani. Természetesen ezek az energiaértékek anyagmintánként változhatnak, de az értékek esetleges különbözödése nem módositja a módszerrel szemben támasztott követelményeket.

Neutronokkal eddig két mérést végeztek [Ja 70, Bl 70] , de ezek csak kis mértékben alkalmazkodtak az fk-ok által felvetett problémák jellegéhez. /Az első esetben a mintára eső neutronok energiája E_o = 12 meV volt, a másik esetben 0 - E_o - 5,2 meV széles bemenő spektrumot használtak./

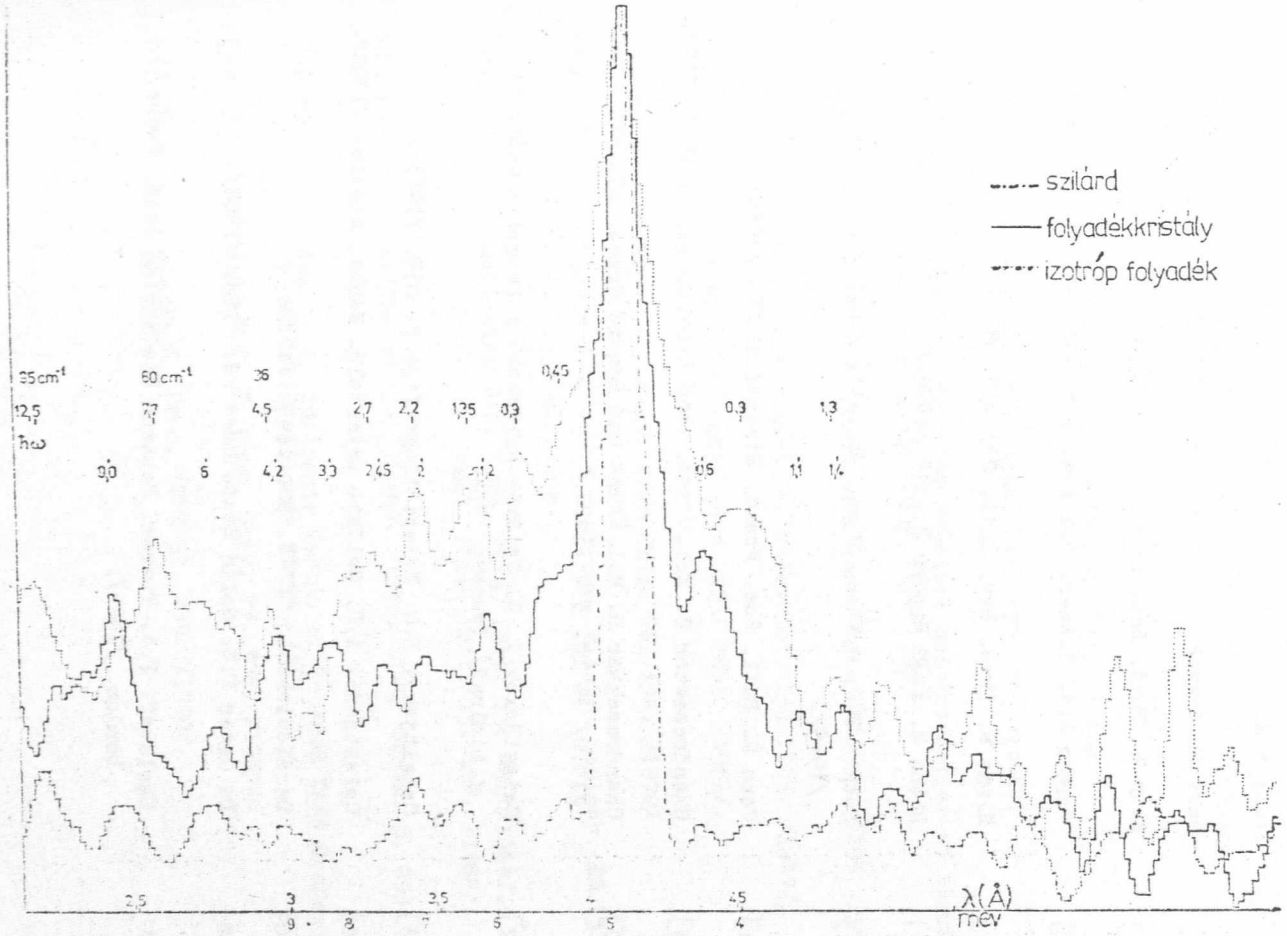
Az intézetünkben korrelációs tipusú repülésidő-spektrométerekkel kezdtük tanulmányozni a folyadékkristályokat. A mintára eső neutronok energiája E_o = 4,7 $\pm$ 0,1 meV és az energia felbontása 2 %. Ilyen feltételek mellett a "soft" móduszok hőmérsékletfüggésének vizsgálata is reményteljes. A kapott rugalmatlan neutronspektrumunkat a 62. ábrán mutatjuk be.

Megfigyelhetők a bemenő spektrum kiszélesedése és a kis rugalmatlan neutron intenzitások. Ezek a csúcsok különböző mozgás tipusokhoz tartoznak. Éppen ezek analizálásával nyerhetünk információkat a különböző mozgástipusok változásairól.

A neutronspektroszkópia teljesitőképességének bemutatására folyadékkristályok esetében ebben a munkában még nem vállalkoztunk, tekintve, hogy még csak a módszer alkalmazásának kezdetén tartunk. Különösen perspektivikusnak tünik a lassúneutron-spektroszkópia a fázisátmenetek tanulmányozására egyszerü folyadékkristályokban, liotróp rendszerekben és biológiai rendszerekben.

Viz-lipid fázisban a lipid molekulák /lásd III. fejezet/ kezdetben inkoherens lokalizált nivókat, vagy nehézvizben oldott lipidek esetében a nehézviz-molekulák hexagonális elrendeződése következtében fellépő kollektiv móduszok megjelenését figyelhetjük meg. Deuterizált lipidek esetében a lamelláris szerkezetben vagy a lipid micellákban fellépő kollektiv móduszok tanulmányozhatók.

Inkoherens rugalmas neutronszórással az egyedi molekulák rezgésállapotaiban bekövetkező változások figyelhetők meg, amint a viz-lipid rendszer hexagonális szerkezetről lamelláris, majd micellás elrendeződésbe megy át. Különösen perspektivikusnak igérkezik a viz mozgásának vizsgálata membránokon keresztül.



62. ábra

P-azoxy-anizolon szórt rugalmatlan neutronspektrum

IRODALOMJEGYZÉK

[Am 70] Amer N.M. Phys. Rev. Lett. 24. 718. /1970/.

[Ba 67] Bata L. Magyar Fizikai Folyóirat XV. 1. /1967/.

[Ba 70] Bata L. Phys. Letters 33 A. 287 /1970/.

[Be 66] Benson A.A. I.Amer. Oil chemists. Soc. 43. 265. /1960./

[Bl 69] Blinc R. Phys. Rev. Lett. 23. 969. /1969./

[Bl 70] Blinc R. I.JS Report R.-592 /1970./

[Bu 71] Bulkin B.J. J.Chem. Phys. 54. 635. /1971./ és 51.1602 /1969/.

[Ca 68] Cano R. Bull. Soc. Franc. Mineral 91.20. /1968/.

[Ch 69] Chandresekhar S. Mol. Cryst. and Liqu. Cryst. 8. 45. /1969/.

[Ch 70] Chandresekhar S. Mol. Cryst and Liquid Cryst. 10.151. /1970/ és 10. 337 /1970./

[Cs 62] Csisztjakov I. G. Zsidkie krisztalli i ix rol v medicine i biologii Ivanovo 1962.

[Cs 63] Csisztjakov I.G. Krisztallografija 8. 859. /1963/.

[Cs 66] Csisztjakov I.G. Zsidkie krisztalli. Nauka, Moszkva /1966/.

[Dz 70] Dzsaloshinszkij ZSETF. 58. 1443. /1970/.

[De 68] De Gemes P.G. Solid State Coms. 6. 163. /1968/.

[Eg 70] Egelstaff P.A. Thermal Neutron Scattering Acad. Press. London. /1965/.

[Fe 64] Fernander-M Sience 145. 930. /1964/.

[Fe 64] Fergasson Szi. Am. 211. 76. /1964/.

[Fr 58] Frank F.G. Disc. Faraday Soc. 25. 19. /1958/.

[Fr 22] Fridel G. Ann. Phys. 19. 273. /1922/.

[Fr 45] Freymann R. Ann. Phys. 20. 131. /1945/.

[Gr 21] Grandjean F.R. Acad. Szi. 172. 71. /1921/.

[Gr 62] Gray G.W. Makenkav Stucture and Properties of Liquid Crystals. London. New York 1962.

[Gr 66] Green D.E. Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 55. 1295. /1966/.

[Gr 67] Grula E.A. Canad. J. Microbiol. 13. 1199. /1967/.

[Ha 62] Hatefi J.J. Boil. chem. 273. 2661. /1962/.

[Ha 70] Hardy Gy. Magy. Kém. Foly. 76. 176. /1970/.

[Ha 68] Hamsen J.R. I.E.E.E. Trans. Electr. Devices. ED-15. No 11.896. /1968/.

[He 68] Heilmeier G.H. Appl. Phys. Lett. 13. 46. /1968/.
Appl. Phys. Lett. 13. 132. /1968/.

[He 69] Heilmeier G.H. Molec. Cryst. Liqu. cryst. 8. 293. /1969/.

[Ja 70] Janik. J. Inclastic Scatt. of Neutron IAEA Conference. Grenoble. Megjelenés alatt. 1972.

[Ja 55] Jain P.C. J. Chem. Phys. 23. 878. /1955/.

[Ji 70] Jizuka K. Proc. IEEE 58. 288. /1970/.

[Ka 71] Kapusztyin A.P. Krisztalografija 16. 648. /1971/.

[La 70] Larsson E. Dinamic and Magnetic Properties of solids and Liquids. 2nd Summer Schoot on Solid State Physics Beograd 1970.

[Le 04] Lehman O. Flüssige Kristalle. Leipzig /1904/.

[Le 89] Lehman O. Zs. Phys. chem. 4. 462. /1889/

[Le 66] Lesslie F.M. Quart. I. Mech. Appl. Math. 19. 357. /1966/.

[Ma 61] Maier W. Z. Naturforschung 16. a. 816. /1961/.

[Me 68] Meyer R.B. Appl. Phys. Lett. 12. 281. /1968/. és /1969/.

[Mi 46] Miesooitz. M. Nature 158. 27. /1946/.

[Mi 37] Mihajlov G. M. ZSETF 7. 1399. 1937.
7. 597. /1939/.

[Ne 71] Nehring J. J.Chem. Phys. 54. 337. /1971/.

[Ni 64] Nilsson S.E. Nature 202. 509. /1964/.

[Po 61] Pople J.A. J. Phys. Chem. Solids. 18. 28. /1961/.

[Ra 68] Raalte J.A. Proc. of IEEE 56. 2146. /1968/.

[Re 88] Reinitzer F. Wiener Monatsch. Chem. 9. 421. /1888./

[Ro 60] Robertson J.D. Progress Bioph. 10. 343. /1960/.

[Sj 63] Sjostrand F.S. Nature 199. 1262 /1963/.

[So 70] Soref R. A. J. Appl. Phys. 41. 3022. /1970/.

[Sm 16] Smoluchowski. Phys. Z. 17. 557. /1916./

[St 70] Steim Liquid Cryst. and Ordered Fluides Johnson - Porter /1971/.

[Sp 53] Spence R.D. J. Chem. Phys. 21. 380. /1953/.

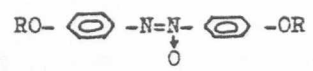
[Su 71] Subramanyan S.V. Appl. Optics 10. 317. /1971/.

[Vo 33] Vorlander

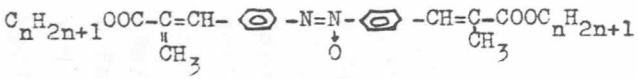
[Wy 68] Wysocki J.J. Phys. Rev. Lett. 20. 1024. /1968/.

I. Függelék

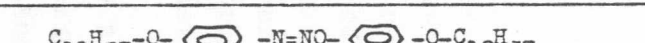
Néhány anyag átmeneti hőmérséklete entalpiája és entrópiája



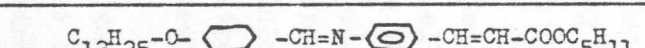
R Alkyl csoport	Átmeneti hőmérs. °C			ΔH Kcal/mole			S cal/mole °K		
	Szilárd	Szmektikus Nematikus	Nematikus Izotróp	Szilárd	Szmektikus Nematikus	Nematikus Izotróp	Szilárd	Szmektikus Nematikus	Nematikus Izotróp
metil	118.2		135.5	7.067		0.137	18.06		0.335
etil	136.6		167.5	6.422		0.326	15.67		0.740
propil	115.5		123.6	6.429		0.161	16.54		0.406
butil	102.0		136.7	5.005		0.247	13.34		0.603
pentil	75.5		123.2	3.487		0.173	10.01		0.436
hexil	81.3		129.1	9.892		0.250	27.91		0.621
heptil	74.4	95.4	124.2	9.780	0.381	0.243	28.14	1.032	0.613
octil	79.5	107.7	126.1	10.081	0.282	0.348	28.58	0.741	0.860
nonil	75.5	113.0	121.5	9.123	0.395	0.422	26.25	1.021	1.07
decil	78.2	120.6	123.4	9.221	0.554	0.752	26.24	1.406	1.90
		Szmektikus Izotróp			Szmektikus Izotróp			Szmektikus Izotróp	
undecil	80.8	121.4		9.82	2.407		27.75	6.10	
dodecil	81.7	122.0		10.05	2.861		28.34	7.24	



	Átmeneti hőmérs. °C			H Kcal/mole			S cal/mole °K		
	Szilárd	Szmektikus C–Szmektikus A	Szmektikus A–Izotróp	Szilárd	Szmektikus C–Szmektikus A	Szmektikus C–Szmektikus A	Szilárd	Szmektikus C–Szmektikus A	Szmektikus–Izotróp
n=10	65,8	73	88.1	10.875	0.024	1.768	32.08	0.069	4,893
n=12	78.6	82.5	87.5	17.973	0.024	2.103	51.09	0.069	5.830



	Átmeneti hőmérs. °C			H Kcal/mole			S cal/mole °K		
	Szilárd	Szmektikus B–Szmektikus C	Szmektikus C–Izotróp	Szilárd	Szmektikus B–Szmektikus C	Szmektikus C–Izotróp	Szilárd	Szmektikus B–Szmektikus C	Szmektikus C–Izotróp
	94.1	99.0	115.3	18.88	2.52	5.40	51.40	6.77	13.89



	Átmeneti hőmérs. °C			H Kcal/mole			S cal/mole °K		
	Szilárd	Szmektikus B–Szmektikus C	Szmektikus C–Szmektikus A	Szilárd	Szmektikus B–Szmektikus C	Szmektikus A–Izotróp	Szilárd	Szmektikus B–Szmektikus C	

"A szilárdtestkutatás korszerü berendezései" c. nemzetközi konferencián elhangzott előadás anyaga
Budapest, 1973. szept. 25-28

MEMÓRIAHUZAL ON-LINE VIZSGÁLÓ BERENDEZÉS

Bakos Ottó, Eördögh Imre

Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest
Szilárdtestfizikai Főosztály

A memóriahuzal technológia egyik jelentős előnye, hogy a legfontosabb paraméterek mérése elvégezhető a gyártási eljárás során, a kapott adatok lehetővé teszik a bevonási folyamat módositását. E lehetőség kihasználásához természetesen szükséges, hogy a vizsgálat a gyártást ne lassitsa le, azt a memórián belüli müködést legjobban megközelitő körülmények között végezzék és a kapott adatok és bevonási paraméterek között jó korreláció legyen.
E feltételek egyszerü B-H görbe felvevővel, vagy a könnyü mágneses irány vizsgálatára alkalmas Belson-test berendezéssel nem elégithetők ki, csak lényegesen bonyolultabb rendszerrel végezhetők el.

A memóriahuzal legkedvezőtlenebb jelbeirási és kiolvasási feltételeit megvalósitó automatikus huzalparaméter vizsgáló berendezést fejlesztettünk ki, amely az előállitás során a huzal minden egyes 0,1 mm-es szakaszát megvizsgálja, a memóriacellába különböző feltételek mellett beirt adatok kiolvasott jeleit összehasonlitja és a specifikációtól való eltérés esetén utasitást ad a hibás szakasz kivágására.

A berendezés programozható áramgenerátor rendszerből és érzékelő jelanalizáló berendezésből áll.

A programozható áramgenerátor három egymás melletti tárolóelem részére beiró, kiolvasó és zavaró áramimpulzus kombinációkat szolgáltat. A három tárolóelemet a vizsgálandó memóriahuzal - mint digit-érzékelő vezeték - és három kétmenetes szótekercs képezi. Ez az elrendezés a memóriahuzalból épitett tárolósik 3 egymás melletti celláját utánozza le. A huzalvizsgáló impulzusprogram az 1. ábrán látható. A nyolc ütemből álló program valamennyi üteme a huzal "előéletét" megszüntető részprogrammal kezdődik: ismételt beirások a középső, jobb és baloldali cellákba. Ezután ellentétes információt irunk be a középső cellába. Az első ütemben a beirást közvetlenül követő kiolvasás a zavarmentes kiolvasott jelszint értékét adja. A második ütemben a beirás után ellentétes polaritású digitáramimpulzusok csökkentik a beirt bit könnyü irányú mágnesezettségét, ezért a kiolvasott jel a zavarás nélküli jelszint értéknél kisebb /creep/. A harmadik ütemben a kiolvasó impulzusokat ismételjük és az utolsó kiolvasott jelet detektáljuk. A negyedik ütemben a középső bitet a szomszédos cellákba való ismételt beirásokkal zavarjuk. A zavarások miatti kiolvasott jelszint-csökkenés egyik ütemben sem haladhatja meg a zavarás nélküli jelamplitudó 25 %-át.

A vizsgálóprogram első és második fele egymásnak komplemensei: első 4 ütemben a beirt "1" információt, a második 4 ütemben a beirt "0" információt olvassuk ki a szó-, digit- és szomszéd zavarások után. A berendezés blokkvázlata a 2. ábrán látható. A vizsgálóprogram kijelölése a programgenerátor programozó mátrixán diódás stiftek dugaszolásával történik.

A nyolc ütemből álló program valamennyi ütemében előforduló részprogram /ismételt beirás, jobb és baloldali szózavarás, ellentétes információbeirás/ kijelölése a programgenerátor szubprogram mátrixán történik; a szubprogramot lehivó utasitásokat, valamint a nem ismétlődő programrészeket /digit-, szózavarás, stb./ a főprogram mátrixon jelöljük ki. A programgenerátoron csak a program első felét jelöljük ki; ennek ismétlésekor a programgenerátor váltakozva "1" és "0" kapuzó /komplementáló/ szinteket ad ki, melyekkel minden félprogram után kijelöljük a következő félprogramban müködtetni kivánt digitáram generátorokat. A kapuzás a digitáram generátorokat meghajtó kettős késleltetők bemenetein történik. A programgenerátor órafrekvenciáját a programimpulzusok száma /kb. 32000/ a memóriahuzal haladási sebessége /25 cm/perc/ és a vizsgálat alatti huzalelmozdulás /≈0,1 mm/ határozza meg, általában 1,5 MHz.

A digit- és szóáramimpulzusok időzitését és jelszélességét kettős késleltetőkkel, az áramamplitudókat és jelfelfutásokat a pozitiv és negativ digit- és szóáram generátorokkal állitjuk be.

A digit- és szóáram paramétereinek beállitása és ellenőrzése nagyfrekvenciás oszcilloszkóp segitségével történik. Az oszcilloszkóp külső triggerbemenete számára a programgenerátor egy csatornája szolgáltat inditójelet, igy a vizsgálóprogram tetszőleges része megjelenithető. A memóriahuzalból épitett tárolósik 3 egymás melletti elemi celláját leutánzó elrendezés a mérőfejben helyezkedik el.

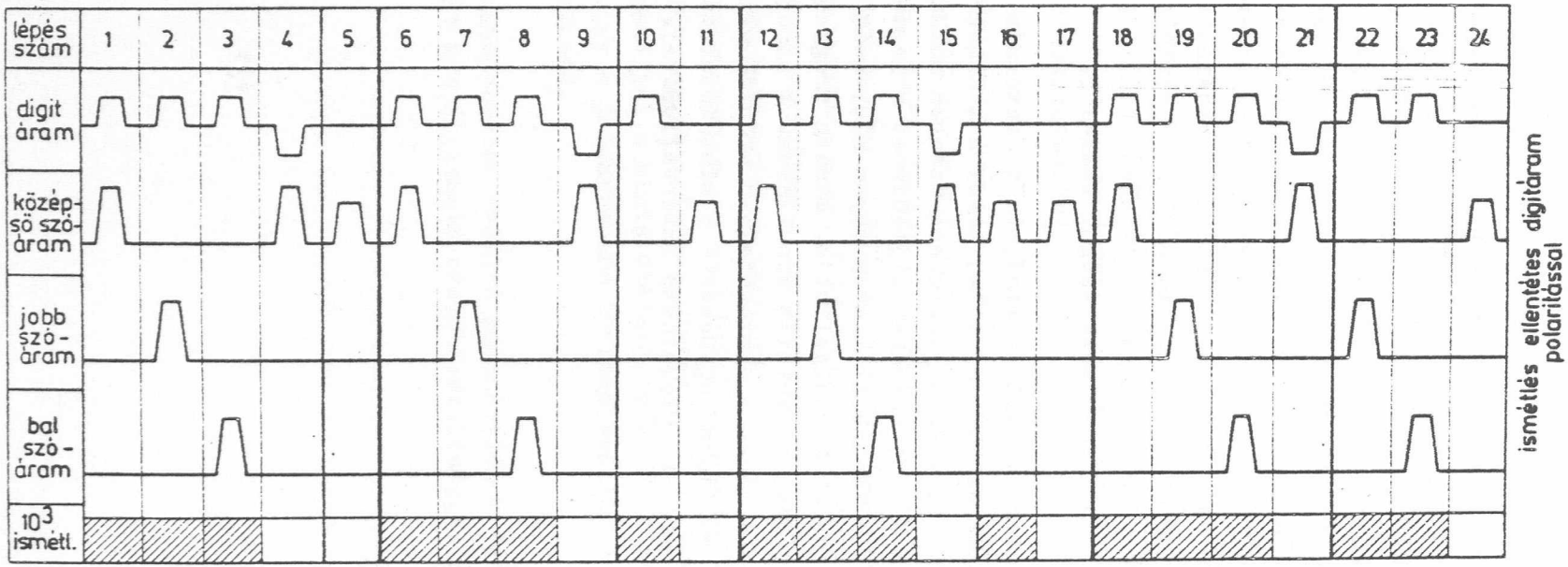
A berendezés analizáló és kiértékelő rendszere mintavételező erősitőt és alacsonyfrekvenciás diszkriminátorokat tartalmaz. A "sample and hold" üzemü erősitő - állitható késleltetésü - mintavétel időtartama alatt a bemenőjel amplitudójával arányos felerősitett és időben megnyújtott /250 msec időállandójú/ jelalakot szolgáltat. Nagy sávszélessége /100 MHz/, erősitése /max. 100/, valamint a jel megnyújtása enyhiti a hagyományos diszkriminációs technikában szokásos megkötéseket, lehetővé teszi a huzalmemória elemre jellemző kisszintü, keskeny impulzusok mérséklet sávszélességü rendszerrel történő nagypontosságú diszkriminálhatóságát.

A mintavételező erősitő bemenetre vonatkoztatott saját zaja /≈ 1 mV/ a kiolvasott jelfeszültség nagyságrendjébe esik, ezért kiszajú előerősitő használata is szükséges, sávszélesség: 50 MHz. A vizsgáló impulzusprogram egyszeri lefutása alatt 8 kiolvasás történik. A kiolvasás inditásával egyidőben a programgenerátor inditójelet ad a mintavételező erősitő triggerbemenetére; a mintavételező jelnek jelmaximumra történő beállitása a mintavételező erősitő saját késleltetőjével történik. A mintavételező jel és a bemenő jel a mintavételező erősitőből oszcilloszkópra vihető, igy a jelmaximumra történő beállitás vizuálisan megfigyelhető.

A mintavételes erősitő kimenőjelének értékelése 4 db, egyenként két állitható küszöbfeszültséggel rendelkező

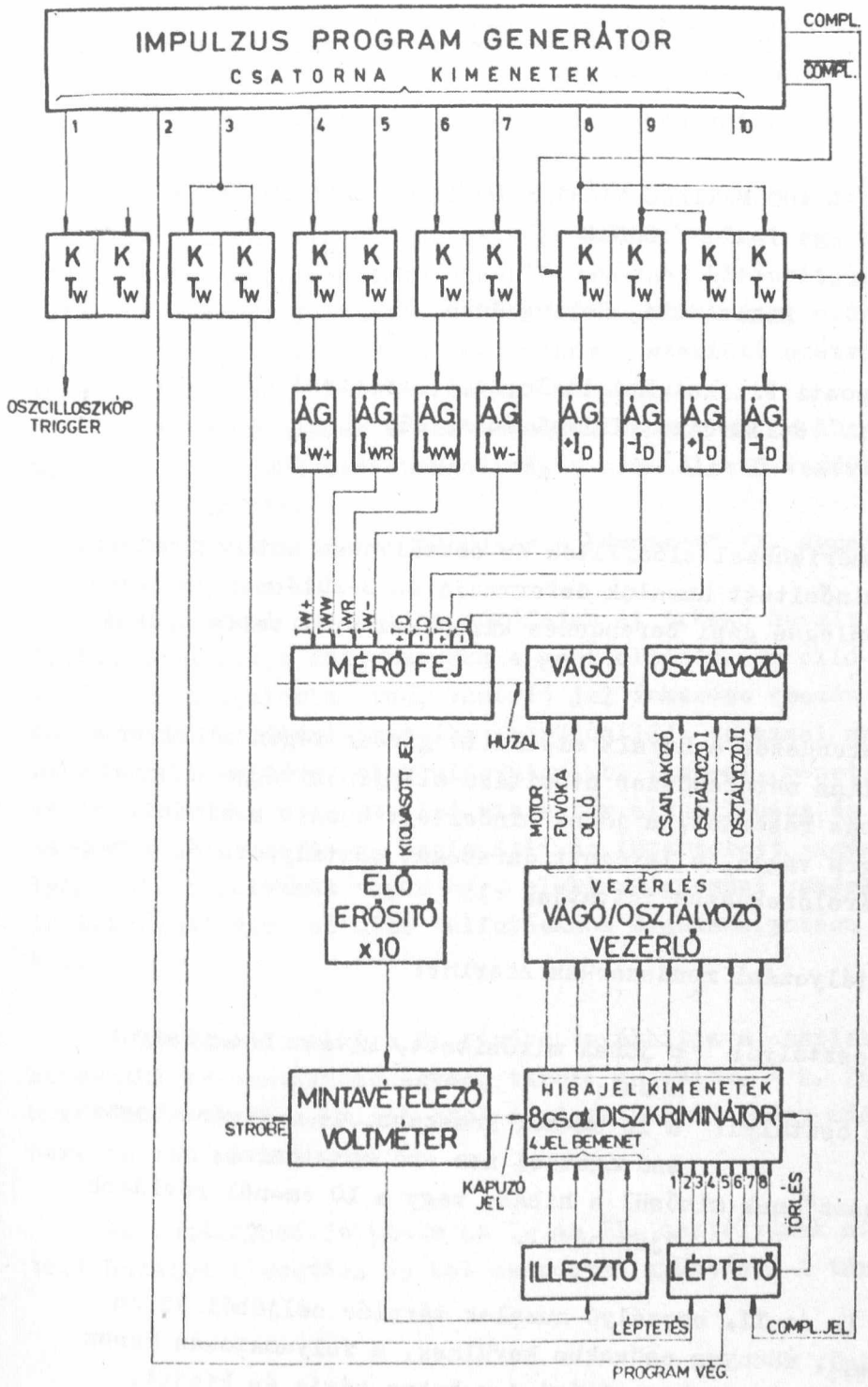
diszkriminátorban történik. A diszkriminátor a kapujel időtartama alatt szintkomparátorként müködik. Kijelölhető, hogy a diszkriminálás a beállitott küszöb felett vagy alatt történjék. Kétcsatornás üzem esetén sávdiszkriminátorként müködik. A "rossz" döntés a hátlapon lévő csatlakozón logikai szintü impulzus szolgáltat és az előlapon levő jelzőlámpa kigyullad és egyúttal vezérli a huzaltároló és osztályozó berendezést. A hibaindikátorok törlése nyomógombbal vagy külső jellel történhet. A diszkriminátor jelszélessége min. 2 /usec, beállitási pontosság $\pm$ 2 mV, a küszöbfeszültségek száma: 2.

A mintavételező erősitő kimenőjele 4 csatornás illesztő egységen keresztül egyidőben kerül a 4 diszkriminátor jelbemenetére. Az egycsatornás üzemben müködő diszkriminátorok 8 csatornájának kijelölését a léptető egység végzi. A léptetőjelet minden egyes kiolvasás után a programgenerátor szolgáltatja. Minden program végén a programvégjel a léptetőt kinullázza. A kapujel helyzetét és szélességét a mintavételező erősitő állitja be, úgy hogy az időben egybeessék a mintavételező erősitő kimenő jelének értékelhető intervallumával.



MEMÓRIAHUZAL ON-LINE VIZSGÁLÓPROGRAM

1. ábra



2. ábra ON-LINE RENDSZER BLOKKVÁZLATA

"A szilárdtestkutatás korszerü berendezései" c. nemzetközi konferencián elhangzott előadás anyaga
Budapest, 1973. szept. 25-28.

MEMÓRIAHUZAL AUTOMATIKUS KIÉRTÉKELŐ ÉS OSZTÁLYOZÓ RENDSZERE

Bakos Ottó, Hering Jenő

Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest
Szilárdtestfizikai Főosztály

A memóriahuzal előállitás és osztályozás automatizálása, a jónak minősitett huzalok deformáció és sérülésmentes kezelése különleges gépi berendezés kifejlesztését tette szükségessé.

A berendezés a huzalt előállitó gépsor végén elhelyezkedő on-line mérőrendszer utasitása alapján kivágja a huzalból a hibás részeket, a jónak minősitett huzalt a kivánt hosszúságra vágja, a levágott darabokat osztályozza és a megfelelő tárolórekeszbe juttatja.

Osztályozási rendszerünk szerint:

I. osztályú: a jónak minősitett, kivánt hosszúságú huzal;
II. osztályú: a 10 cm-nél hosszabb, de a kivánt hosszúságot el nem érő huzaldarab;
"Rossz"-nak minősül a hibás, vagy a 10 cm-nél rövidebb "jó" huzal.

Az I. és II. osztályú huzalok tárolás céljából 32 cm hosszúságú, müanyag csövekbe kerülnek, a folyamatosan rossz huzalt a gép 32 cm hosszúságú darabokra vágja és kiejti.

A berendezés két fő részből áll:

1./ Huzaldaraboló és osztályozó mechanikai rendszer
2./ Elektronikus vezérlő egység

1./ A huzaldaraboló és osztályozó mechanikai egység működését elektropneumatikus vezérlő rendszer biztositja. Feladata a gépsorról folyamatosan érkező huzal kivánt, előre beállitható hosszokra darabolása, minőség szerinti szétválogatása és tárolása a huzalok felhasználásáig.

Vezérlendő elemek vázlatos elrendezését az 1. ábra mutatja, a működésük összehangoltságát szemléltető vezérlési diagrammal együtt.

A mechanikai egység működése a következő /1. ábra/:

A gépsorról az on-line mérőfejen át érkező huzalt az 1. fúvóka továbbitja folyamatosan a gépi ollóhoz. Az olló alapállásában nyugalomban van, vezérlő jel érkezése esetén elindul a huzal haladási irányába /repülőolló/, és azzal azonos sebességgel haladva, elindulás után kb. 1 mp-el, menet közben vágja el. Vágás után az olló visszatér alapállásába és megáll, majd újabb jel hatására megismétli az ismertetett vágási folyamatot. A folyamat végén egy, elektromágnessel vezérelt fék is bekapcsolódik, az olló túlfutásának megakadályozása céljából.

A levágott huzalt a 2. fúvóka továbbitja a csatlakozón keresztül az osztályozó egység tároló csöveibe. A 2. fúvóka működése szakaszos, mivel csak a vágás utáni néhány másodpercben van rá szükség.

Az osztályozó feladata az I. és II. osztályúnak minősitett huzalok elosztása és két csoportba gyüjtése. A tárolást

hegesztett, polietilén hevederekkel összefogott müanyag csövekben végzi. A csövekből alkotott és dobra csévélt hevedert revolverfejes váltó készülék húzza a huzalbevezető csatlakozó elé, ahonnan a 2. fúvóka fújja a levágott, jónak /I. vagy II. osztályúnak/ minősitett huzalt a soronkövetkező müanyag csőbe. A két minőségnek megfelelően két külön heveder húzható, a vezérlő jel által adott utasitástól függően, a csatlakozó fúvóka elé.

A megtelt tároló csöveket a készülék automatikusan felcsévéli az alul elhelyezkedő dobokra. A megtelt dobok cseréje kézzel történik, a gép üzeme közben. Az ismertetett mechanikai rendszer fényképét a 2. ábra mutatja.

2./ Elektronikus vezérlő egység

Az on-line huzalvizsgáló berendezés diszkriminátor hibajel-kimenetei a vágó-osztályozó vezérlőegység közös kapujel-bemenetei. Ha a mérőfejen hibás huzalszakasz halad keresztül, a diszkriminátorok közül egy vagy több hibajelet ad, a vezérlőegység utasitja a mechanikus rendszert a hibás huzalrész kivágására. Mivel az olló a mérőfej után kb. 33 cm-re helyezkedik el, ezért a vágási utasitást a hibajel megjelenéséhez képest a mérőfej-olló távolság, valamint a huzal haladási sebesség értékének megfelelően késleltetni kell /késleltetési idő: 80 sec/, amelyet a megfelelő vágási pontosság érdekében nagy pontossággal kell tartani. A hibajel-késleltető áramköröket ezért óragenerátorról müködtetett frekvenciaosztókból épitettük fel, következésképp az időzités pontossága ki-

zárólag az óragenerátor pontosságától függ. Az órajelet a hálózati frekvencia szolgáltatja, és mivel a huzaltovábbitó motor hálózatról táplált szinkronmotor, ezért a hálózati frekvencia változásából adódó pontatlanság kiküszöbölődik. A hibajel-késleltetővel azonos elven működik a jó huzalt előre beállitott hosszuságura való darabolást vezérlő állitható időzitésü egység.

A késleltetett vágás utasitás jel monostabil multivibrátorokból felépitett időzitő rendszert indit, amely a vágó és osztályozó mechanikai elemek működtetését indító kapcsolókat /a pneumatika mágnesszelepeit/ az ábrázolt idődiagramm szerint zárja, illetve nyitja.

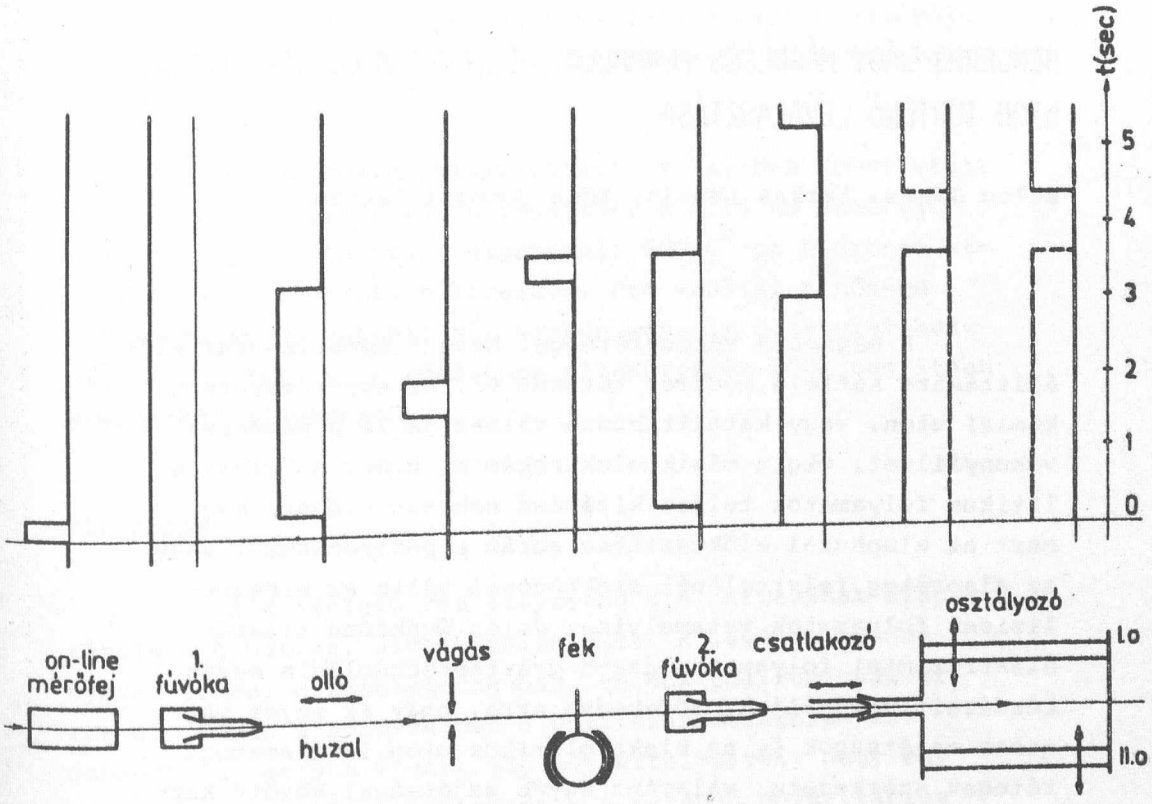
A vágó/osztályozó vezérlőegység specifikációja:

I. CHECK AND CUT : a berendezés üzemi állapota; a huzal mérése és az eredmény kiértékelése után a hibás huzaldarabokat a berendezés kivágja, a jó szakaszokat előre beállitott hosszuságura vágja, a darabokat osztályozza, működteti az osztályozó-tárolót.

II. CUT ON LENGTH : a huzalt a vizsgálat eredményétől függetlenül a beállitott hosszra darabolja.

III. CONTROLS : a vágó és osztályozó mechanika külön-külön nyomógombbal működtethető, igy azok működése ellenőrizhető.

Előre beállitható vágási hosszúság:	10-32 cm, előlapon 1 cm-es lépésekben változtatható
Vágási pontosság:	± 1 mm
Hibaindikátor:	jelzőlámpa, amely a huzalhibahelynek a mérőfejen való áthaladásakor begyújt és mindaddig ég, amig a mérőfej és az olló között hibás huzalszakasz van.



1.ábra HUZALLEVÁGÓ-OSZTÁLYOZÓ KÉSZÜLÉK VÁZLATA ÉS IDŐDIAGRAMJA

"A szilárdtestkutatás korszerü berendezései" c. nemzetközi konferencián elhangzott előadás anyaga
Budapest, 1973. szept. 25-28.

HENGERES LÁGY MÁGNESES PERMALLOY VÉKONYFILM ELEKTROLITIKUS UTON TÖRTÉNŐ LEVÁLASZTÁSA

Balog János, Farkas László, Kósa Somogyi István

A mágneses vékonyréteggel bevont memóriahuzal előállitására kétféle módszer terjedt el. Az egyik egyszerü kémiai uton, vagy katalitikusan választja le a mágneses vékonyfilmet, mig a másik elektrokémiai uton. Az elektrolitikus folyamatok teljes kizárása nehezen oldható meg, mert az alaphuzal előkészitése során a polirozásnál, vagy az alapréteg felvitelénél szükségessé válik az elektrolizises folyamatok valamelyike. Jelen munkában tisztán elektrokémiai folyamatos üzemü gyártástechnológia egyes kérdéseit vizsgáljuk, törekedve arra, hogy az egyes mágneses sajátságok és az elektrolitikus uton leválasztott rétegek szerkezete, valamint egyéb sajátságai között kapcsolatot teremtsünk.

KISÉRLETI MÓDSZEREK

A modellkisérletet az 1. ábrán látható készüléken végeztük. Az alsó és felső vizszintes teflon tartórészekben kivehető higanykontaktus van. Polirozáshoz és rézelektrolizáláshoz csak az alsó higanykontaktusra van szükség, igy a huzal kiemelése közben az elektrolitban kezelt felületrészen nem keletkezik higany amalgám bevonat. Mágneses vékonyfilm felvitele közben a felső higanykontaktus-

ra is szükség van, mivel a könnyü irány beállitásához áramot vezetünk a huzalon keresztül. Az áram által a huzalon létrehozott hosszmenti potenciálesés kiküszöbölésére osztott elektródákat lehet felszerelni a függőleges plexitartó oldalára. A tartórészek közé változtatható átmérőjü és minőségü hengeres elektródák helyezhetők el a követelményeknek megfelelően.

A folyamatos kisérleteket az [1]-ben ismertetett kisérleti huzalgyártósoron végeztük. A 0,15 mm átmérőjü /Mallory/ berilliumbronz alaphuzalt 600 C^{o}-on hidrogén atmoszférában 3 percig hőkezeltük. Pro analisi minőségü vegyszereket és desztillált vizben készült oldatokat használtunk. A felület minőségének ellenőrzését 800x nagyitásu mikroszkóppal végeztük.

POLIROZÁS

A megfelelő réz alapréteg kialakitásának alapfeltétele a hibátlan, sima huzalfelület. A legjobb eredményeket tömény ortofoszforsavban, anódos polirozással értük el. Ebben a rendszerben a polirozás mechanizmusát Jacquet [2] később Tegart [3] ugy értelmezték, hogy egy bizonyos potenciáltartományban - a rézanód polarizációs görbéjén 0,8-tól 1,5 V anódpotenciálig - az anód felületén állandó diffuz kettősréteg van. Ebben a rétegben az oldatba lépő fémionok koncentráció gradiense ott a legnagyobb, ahol a diffuz kettősréteg oldat felöli határa kiemelkedő érdes csucshoz van közelebb. Hasonló jellegü görbét ábrázol a 3. ábra. Itt a vizszintes tengelyre a cella feszültséget vettük fel a 2. ábra szerinti kapcsolási rajznak megfelelően, mig a függőleges tengelyen a cellán átfolyó áramot. Az 1,0 - 2,0 V-ig terjedő állandó áramerősségü tartományban vannak a polirozó feszültségek lehetséges értékei. 1 V alatt az anód homályos, enyhén maratott

felületü lesz a fémoldódásnak megfelelően. 2 V felett az áram ugrásszerüen megnő és oxigénfejlődés mellett erősen mart felület keletkezik.

Növelve a fürdő hőmérsékletét, az állandó áramsürüség tartománya nem terjed ki számottevő mértékben, de megnő az áram értéke. 1,5 V-nál, 5 cm hosszu huzal és tőle 2 cm távolságra elhelyezett csőalaku katód között, tömény ortofoszforsav elektrolitban mértük az átfolyó áramot /4.a. ábra/, 50 C^{O}-ig az áramnövekedés egyenletesnek mondható.

A katódtávolság növelésével szobahőmérsékleten a 4.b. ábrán látható áramesést tapasztaltuk. A folyamatos gyártástechnológia gyors polirozást igényel. Az elektródatávolság csökkentésével nem sikerült csökkenteni a polirozás időigényét. 45-55 C^{O} hőmérsékletü 85%-os ortofoszforsavban 2 perc alatt kielégitően sima felületet kaptunk.

RÉZ ALAPRÉTEG

A réz alapréteg minősége döntő befolyással van egyrészt a mágneses vékonyfilm koercitiv tér /H_c/ értékére, másrészt a huzalmemória NDRO /Non Destructive Read Out/ tulajdonságára. Ezek a memóriasajátság legfontosabb jellemzői. Ha ezek a jellemzők nem megfelelő értéküek, a beirás és kiolvasás zavaró hatásai megváltoztatják a memóriahuzal információs állapotát. A H_c és NDRO tulajdonság szerkezeti eredete még nem tisztázott. A finomszerkezet kialakulásának kiindulási feltétele a hibátlan, jól polirozott alapfelület előállitása. Ugyanakkor rendelkezni kell megbizhatóan sima réz alapréteg felvitelének módszerével is, mert az alaphuzal felülete polirozás után még nem teljesen homogén. Ilyen módszer a cianidkomplex tartalmu fürdőből történő leválasztás. Annál nagyobb a gócképződés se-

bessége a katódon, minél nehezebb a leváló fémionok utánpótlása. Komplexsók oldataiban a szabad ionok keletkezése több lépésben lejátszódó folyamat, ezért a fémionkoncentrációjuk alacsony.

Ilyen bomlási mechanizmus pl: 4

$$K_2Cu/CN/_3 \qquad K^+ + KCu/CN/_3^-$$

$$KCu/CN/_3^- \qquad K^+ + Cu/CN/_3^{2-}$$

$$Cu/CN/_3^{2-} \qquad Cu^{2+} + 3/CN/^-$$

Rézpirofoszfátból is lehet sima réz réteget leválasztani, de a szükséges rétegvastagság leválasztása 5-6 percig tart. Kielégitőnek találtuk a 200 g/l körüli $CuSO_4.5H_2$ kénsavas oldatát zselatin vagy UBAC PARKER fényesitő adalékkal. A fürdő hőmérséklete 20-30 C^o körül van és az áramsürüség kellő megválasztásával megfelelően sima réz alapréteg választható le.

Az NDRO tulajdonság biztositására olyan felületi egyenlőtlenségek kialakitása szükséges, hogy a mágneses réteg lokálisan nagy anizotrópiáju helyekkel rendelkezzék. Az egyik megoldás szerint kb. 1 u-os félgömb alaku szemcséket alakitanak ki egy második réz réteg leválasztásával pirofoszfátos fürdőből felvitt sima rézalapra [5].

A jelen munkán alapuló eljárás a szabályozott érdességü alapréteg felvitelét két lépésben oldja meg. Savas rézfürdőből simitó adalék alkalmazása mellett sima réz réteget választ le a polirozott alaphuzalra, majd egy második lépésben adalékanyag nélküli savas réz fürdőből, az áramsürüség és az elektrolizálási idő összehangolásával állitja be a kivánt érdességet.

A MÁGNESES VÉKONYFILM ELEKTROLITIKUS LEVÁLASZTÁSA

A permalloy bevonat zérus magnetostrikciós összetétele 20% vas, 80% nikkel. Ennek teljesitése érdekében megmértük az elektrolitikus ötvözetleválasztás alatt uralkodó katódpotenciálokat. Az 5. ábrán a tiszta komponensek /Fe^{2+}, Ni^{2+}/, valamint a közös szulfátos oldatukban mért katódpotenciálokat ábrázoltuk. Az együttes leválás a gyakorlatban nem az ábrán látható potenciálviszonyoknak megfelelően, hanem rendhagyósan játszódik le ugy, hogy egyrészt a leválás kezdeti szakaszában vasban dus a bevonat, másrészt a vas az elektrolizis későbbi szakaszában is aránytalanul nagy mennyiségben válik le a nikkelhez viszonyitva. E rendellenesség mechanizmusának értelmezése még nem tisztázott. Az a tapasztalat, hogy a katód környezetében, az elektródpotenciál növelésekor ugrásszerü pH változás történik, H. Dahms és munkatársai szerint [7] az itt szokásos fürdőkben 700 mV-os katódpotenciálnál. A több mint 4 egységgel történő pH növekedés vashidroxid és nikkelhidroxid keletkezéséhez vezet. Mivel a vashidroxid erősebben abszorbeálódik a katódon leblokkolja a Ni^{2+} ionok leválását. Tiokarbamid és Nalaurilszulfát adagolásával ezt a blokkoló hatást ellensulyozni lehet.

Kisérleteink szerint az elektrolit megfelelő áramoltatásával elérhető a katód felületén kialakuló egyensulyi kettősréteg megbontása és igy 100/1-es vas-nikkel ionarány körüli fürdőből a zérus magnetostrikciós összetételü, egyenletes mágneses vékonyfilmet sikerült leválasztani.

A 7. ábrán látható a koercitiv tér /H_c/, anizotrópia tér /H_k/ és α^* változása a pH-val. Savas tartományban mintegy 3-as pH-ig ezek az értékek igen gyors változást mutatnak, mig a 3 pH feletti tartományban az α^* kivételével állandó értéken maradnak. Igy a pH helyes megválasz-

tása lehetőséget ad H_c és H_k megfelelő értéken tartására.

A szaharin koncentráció 0,1 g/l-nél kisebb mennyiségben adagolva rendkivül feszültségérzékeny mágneses vékonyfilm bevonatot eredményez /6. ábra/, és a H_c, H_k értékek is meredeken változnak ebben a koncentrációtartományban. E fölött azonban állandó értéken maradnak. Egy g/l-nél magasabb szaharin koncentráció azonban könnyen csapadékképződést okoz az elektrolitban, ezért nem kívánatos az alkalmazása.

IRODALOM

[1] Paitz József: Elektrolitikusan leválasztott hengeres mágneses vékonyréteg memóriák előállitási technológiájának kérdései
"A szilárdtestkutatás korszerü berendezései" konferencia, Budapest /1973. szeptember/

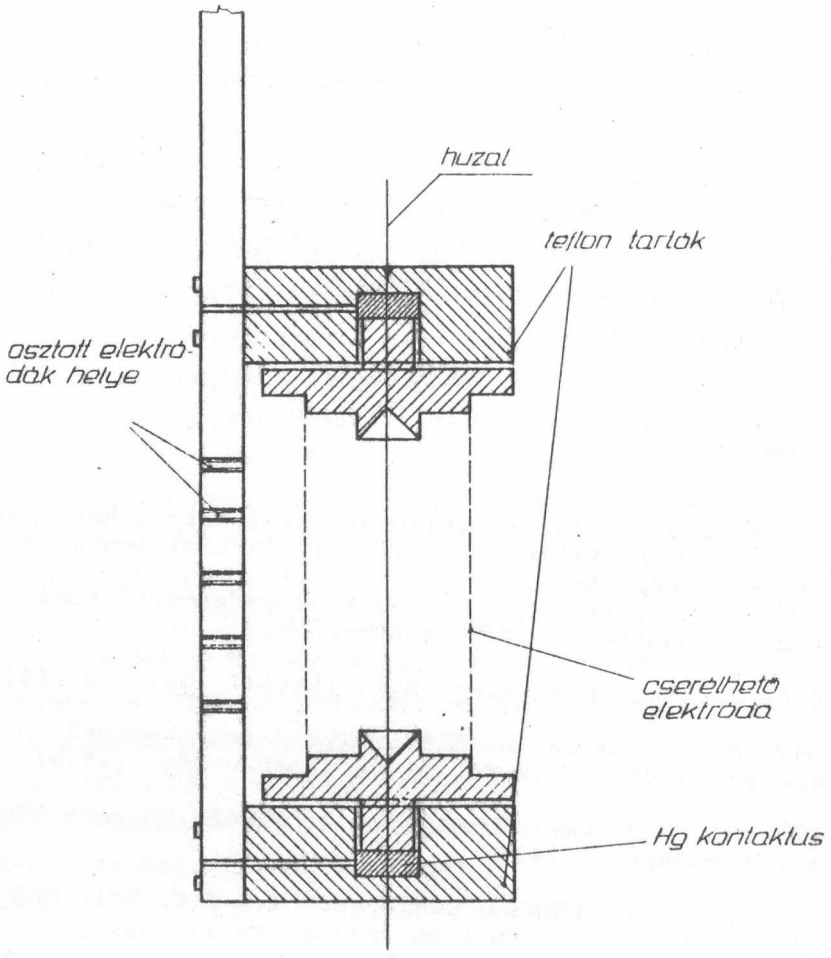
[2] P.A. Jacquet: C.R. Acad. Sci. /Paris/ 202, 402 /1936/

[3] W.J. McG. Tegart: The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals Ed. by Pergamon London /1956/

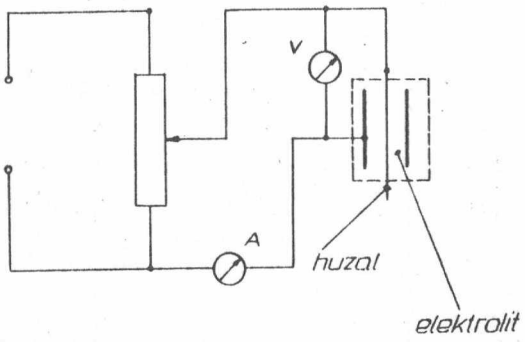
[4] Bártfai Béla: Galvanotechnika 2. kiadás Müszaki Könyvkiadó Budapest /1956/

[5] D. Richards: INTERMAG Conference I.E.E.E, Vol. MAG-4. No. 3 /1968/

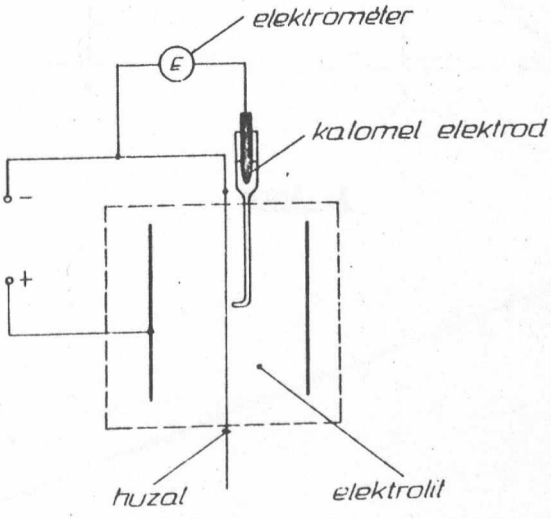
[6] H. Dahms: J. Electrochem. Soc. 112, /8/ 771, /1965/


huzal
teflon tartók
osztott elektró-
dák helye
cserélhető
elektróda
Hg kontaktus

1. ábra

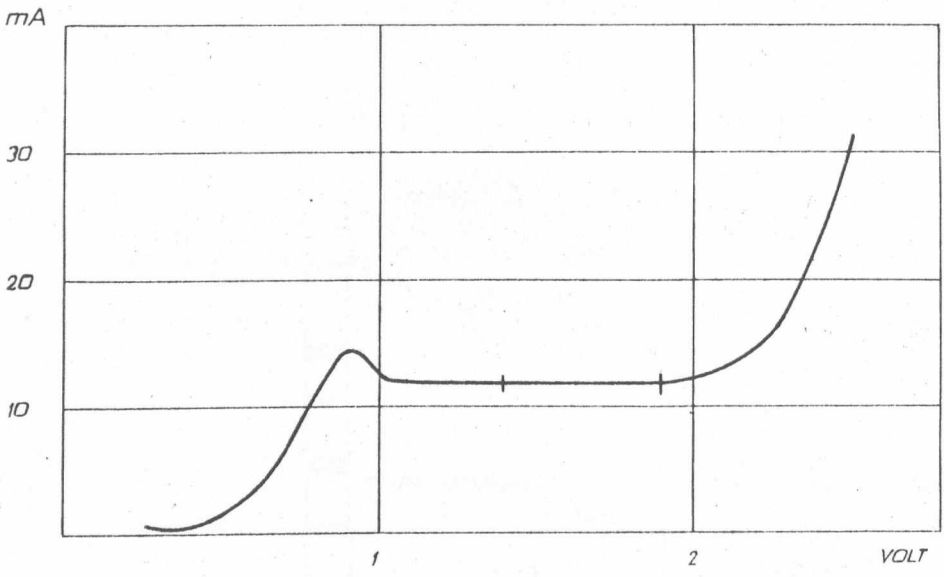

V
A
huzal
elektrolit

a.

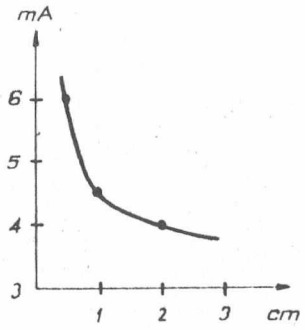

elektrométer
E
kalomel elektrod
-
+
huzal
elektrolit

b.

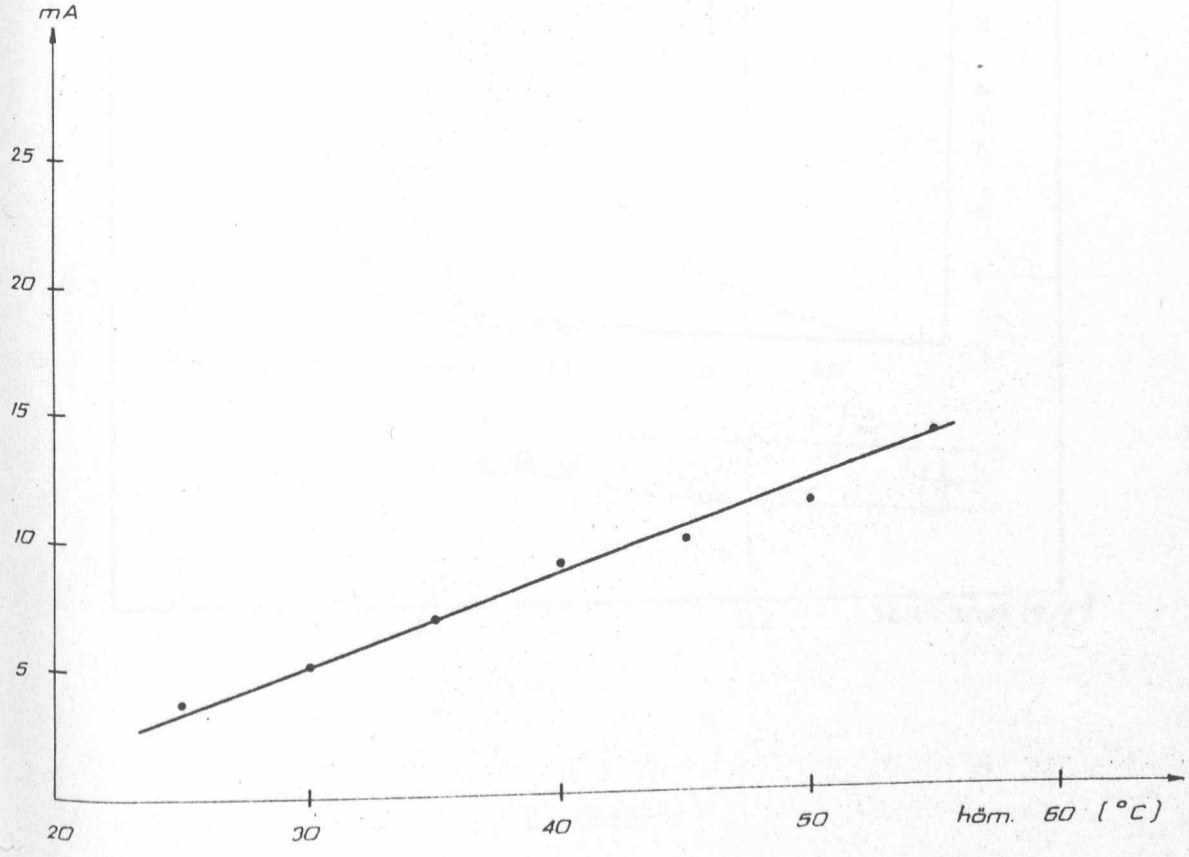
2. ábra



3. ábra

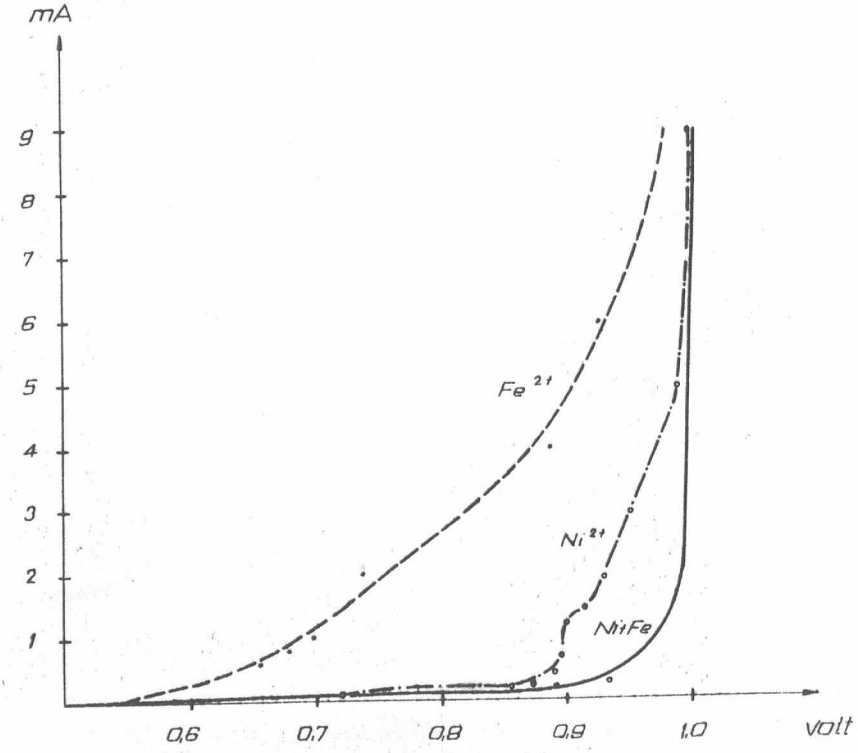


b.

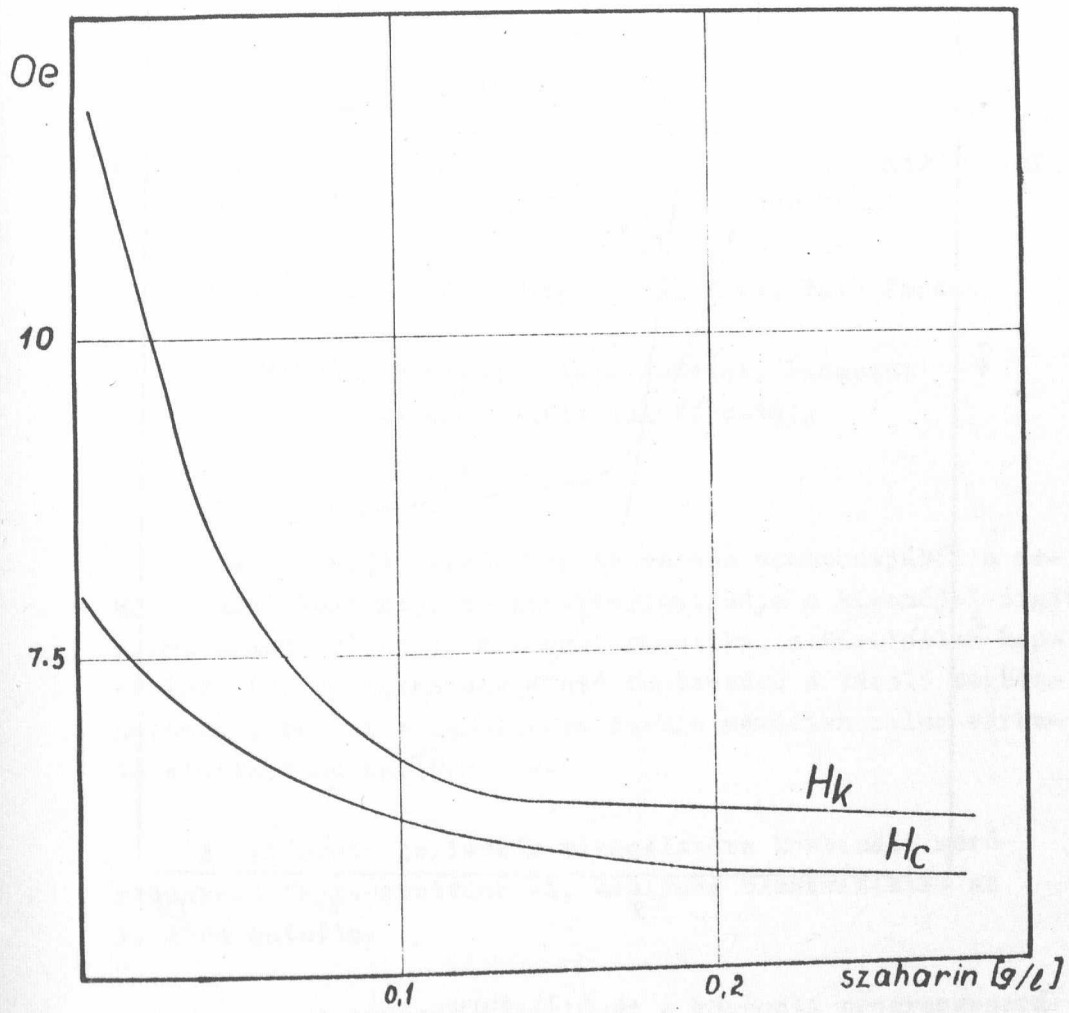


a.

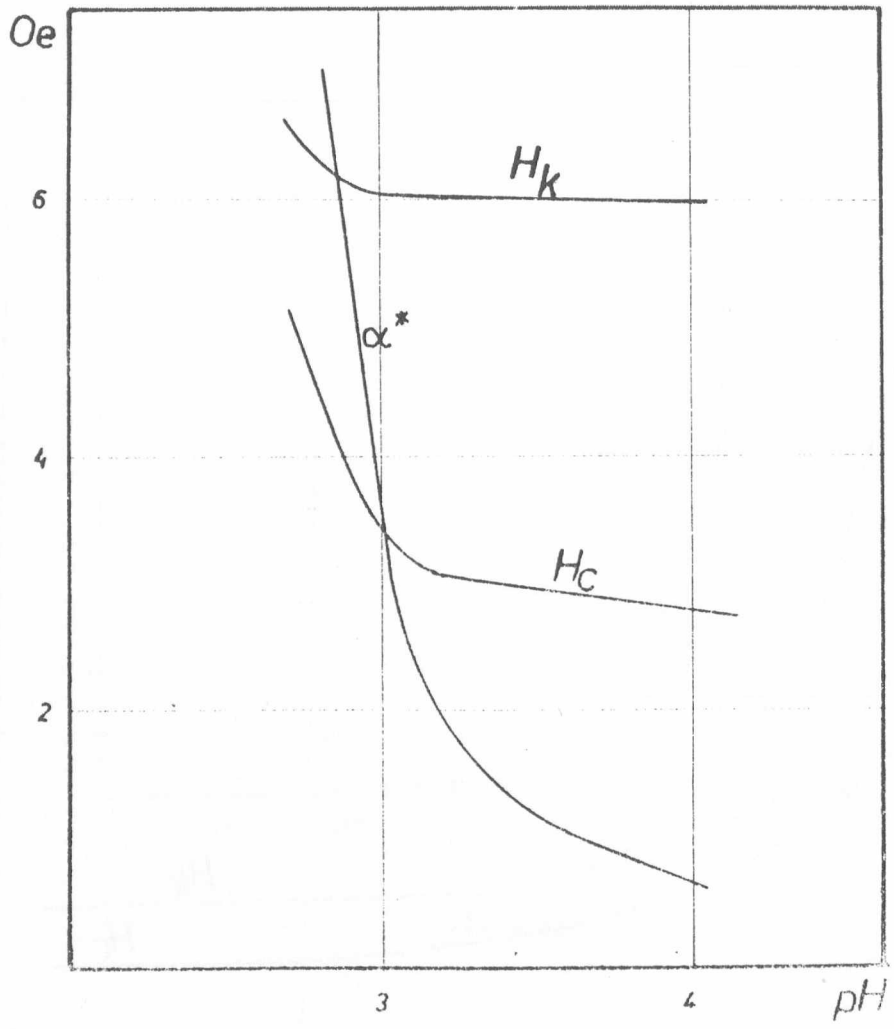
4. ábra



5. ábra



6. ábra



7. ábra

"A szilárdtestkutatás korszerü berendezései" c. nemzetközi konferencián elhangzott előadás anyaga
Budapest, 1973, szept. 25-28.

MEMÓRIAHUZAL DIGIT- ÉS SZÓÁRAMKARAKTERISZTIKA, KAPCSOLÁSI IDŐ ÉS ÉLETTARTAM VIZSGÁLÓ BERENDEZÉS

Eördögh Imre, Horváth Péter, Nagy Imre, Tóth Ferenc

Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest
Szilárdtestfizikai Főosztály

A sikmeghajtó áramkörök tervezése szempontjából a memóriahuzal legfontosabb karakterisztikája a kimenőjel-digitáram, kimenőjel-szóáram karakterisztika, a tárolóelem kapcsolási ideje. Ugyancsak döntő fontosságú a tároló megbizhatósága, melyet a beépitésre kerülő memóriahuzalok várható élettartama határoz meg.

A felsorolt jellemzők vizsgálatára kombinált mérőrendszert fejlesztettünk ki, amelynek blokkvázlatát az 1. ábra mutatja.

Az egyes mérések vezérlését a központi programgenerátor végzi, a kivánt vizsgálatra mindig csak az adott méréseknek megfelelő programszegmens kapcsolódik be. Adott program vagy az "1", vagy "0" információnak megfelelő jel vizsgálatát teszi lehetővé az ellentétes információjú jel vizsgálatát a programgenerátor megfelelő csatornáinak felcserélésével végezzük el.

A mérésekhez szükséges mindenkori fel- és lefutási időket tetszőlegesen beállithatjuk a programgenerátor csatornáira kapcsolódó áramimpulzus generátorokon.

1./ Müködési tartomány megállapitása

A memóriaelem müködési tartománya azokat az összetartozó digit- és szóáramértékeket jelenti, amelyek használata esetén az információ a kivánt mértékben beirható egy memóriabitbe, illetve kiolvasható, ugyanakkor ezeket az áramértékeket zavarként alkalmazva, nem vezetnek a beirt információ megsemmisüléséhez, illetve adott szint alá csökkenéséhez. Ennek vizsgálata céljából a memóriaelemet olyan impulzussorozatnak vetjük alá, amely utánozza a memória müködése közben előforduló, a legkedvezőtlenebb eseteknek megfelelő impulzussorozatokat /"worst case" programok/.
Az impulzussoroazt a következő főbb lépésekből áll:

a./ megfelelő "előélet" biztositása
b./ egyszeri átirás adott szó- és digitárammal
c./ zavarás
d./ kiolvasás, jeldetektálás

A különböző impulzussorozatok között eltérés az előélet beállitásában és az alkalmazott zavarásokban /digitzavar, szózavar, szomszéd beirási, kiolvasási zavar stb./ lehet. A memóriahuzalt a bevezető előadásban ismertetett mérő elrendezésben vizsgáljuk.

A szó- és digitáram müködési tartomány megállapitása lényegében abból áll, hogy egy megfelelő impulzusprogram

alkalmazása után a memóriahuzal kiolvasott jelét megjelenitjük a szó-, illetve a digitáram függvényében és a kapott karakterisztikákból megállapitjuk a beirási, kiolvasási és zavarási küszöbáramok értékét.

1.1. Kiolvasott jel-digitáram karakterisztika

A méréshez szükséges impulzusprogram a 2. ábrán látható.

a./ telitjük a huzalt /igen erős "1" beirása a vizsgált és a szomszédos bitekbe/
b./ "0" információ egyszeri beirása a vizsgált bitbe
c./ $1\text{-}10^5$ számu "1" beirása mindkét szomszédos bitbe
d./ $1\text{-}10^5$ számu kiolvasási zavar
e./ egyszeri kiolvasás jeldetektálás

A méréshez használt impulzussorozatot a programgenerátor és a hozzákapcsolódó $+I_D$ /"1"/, ill. $-I_D$ /"0"/ programozott amplitudójú és telitő digitáramgenerátorok, valamint a rögzitett kimenőjelü szóáramgenerátorok szolgáltatják. A jeldetektálás a kiolvasó erősitő, a mintavételes voltmérő és az X-Y iró segitségével történik.

A program egyszeri lefutása után a programgenerátor lépteti a D/A konvertert, a $+I_D$ ill. $-I_D$ programozott digitáramgenerátorokat /0,2 mA-rel/, és az X-Y irót X irányban. A 200 mA-es digitáramtartományon igy 1000-szer ismétlődik a program, változatlan szóárammal, és közben az X-Y iró rögziti a kiolvasott jelet a digitáram függvényében /3. ábra/. A mérés különböző, rögzitett amplitudójú szóáramokkal elvégezhető. A programból az egyes zavarási lépések együtt is és külön-külön is kiiktathatók.

ez lehetővé teszi annak a vizsgálatát, hogy a különböző tipusú zavarokkal szemben milyen mértékben érzékeny a memóriahuzal.
Adott szóáram esetén a digitáram müködési tartomány az I_{DW} /beirási küszöb/ és I_{ABD} /szomszéd beirási zavarküszöb/ értékek között van, ahol a kiolvasott jel a zavarások után is a minimálisan szükséges jelszintnél nagyobb.

1.2. Kiolvasott jel-szóáram karakterisztika

A méréshez ugyanazt az impulzusprogramot használjuk, amit előző méréshez, azzal a különbséggel, hogy most a beiró szó és digitimpulzusok amplitudója állandó, a kiolvasó szóimpulzusokat pedig a programozott amplitudójú szóáramgenerátorok fogják szolgáltatni, valamint elmarad a szomszéd irási zavar. A jeldetektálás is az előzőhöz hasonlóan történik, annyi különbséggel, hogy a D/A konverter most a szóimpulzus amplutdójával arányosan vezérli az X-Y iró X bemenetét. A felvett karakterisztika a 4/b. ábrán látható. Addig a pontig tekintjük teljesen NDRO-nak a kiolvasást, ahol a zavarással mért görbe elválik a zavarás nélkülitől. Ez a pont adja meg a megengedett maximális, még NDRO kiolvasást biztositó szóáramot.
Az 1-es görbe a zavarmentes, a 2-es az egyszer zavart, a 3-as a végtelen sokszor zavart kiolvasott jelet ábrázolja a szóáram függvényében. Végtelenszer történő zavarásnak tekinthető már a 10^4-szeres zavarás, mert e felett nincs lényeges változás az elektromos paraméterekben.

I_{Wmax} felett a kiolvasott jelek csökkennek, ami azt mutatja, hogy az olvasások lerontják a vizsgált bit információtartalmát. Ezt a jelenséget a könnyü irányú demagnetizáció és a doménekre való bomlás okozza.

1.3. Szórt terek iránti érzékenység vizsgálata

Eddig azt vizsgáltuk, hogy milyen feltételek mellett lesz elégséges az átirás, és milyen a zavarérzékenység, ha szomszéd beirási zavar, illetve szózavar van jelen. Igen fontos ismerni azt is, hogy a kiolvasás közben mekkora kicsi zavaró digitáram engedhető meg az információ csökkenése nélkül /crawl/, valamint az, hogy nagy digitáram jelenléte esetén mekkora kis zavaró szóáramok engedhetők meg /creep/, amelyek pl. a szomszédos szóvezetékek szórt tere következtében léphetnek fel.

A vizsgáló program a következő. A huzal telitése után az előző mérésekből megállapitott digit- és szóárammal adott szintü átirást végzünk a vizsgált bitben. Ezután rögzitett szó- és programozott digitárammal $1\text{-}10^5$-ször ismételve ellentétes információt irunk be a vizsgált bitbe. A kiolvasott jelet megjelenitjük a digitáram függvényében az előzőkhöz hasonlóan különböző szóáramok mellett. A zavarási küszöbáram értékeket azon pontok adják, ahol a kiolvasott jel a küszöbfeszültség alá csökken.
Ha csak digitáram van jelen /I_W=0/, megkapjuk a doménfalmozgási tér küszöbértékét.

Az I_W - I_D koordinátarendszerben ábrázolva a különböző küszöbértékek összetartozó szó- és digitáramértékeit, megkapjuk a memóriahuzal müködési tartományát, illetve a zavarérzékenység határát /4/a. ábra/. A lehetséges munkaponti tartomány a szomszéd beirási zavarküszöb és a beirási küszöb közötti terület. A munkapontot úgy választjuk meg, hogy a munkaponti áramok kivánt mértékü türésének biztositása esetén is legyen elégséges beirás, NDRO legyen a kiolvasás, és kicsi legyen a creep.

A berendezéshez különböző szómeghajtó geometriájú mérőfejeket kapcsolva a sikkonstrukciók, keeperek hatása is vizsgálható a memóriahuzal müködési tartományára.

2. Kapcsolási idő mérése

Adott beiró áramok esetén a beirás mértéke függ attól, hogy a digit- és szóimpulzusok egymáshoz képest időben hogyan követik egymást. Legkedvezőbbek a beirási feltételek akkor, ha a szóimpulzus tartama alatt kezdődő digitimpulzus a szóimpulzus után is tart egy ideig. Az optimális késleltetési idő meghatározását a berendezés a kapcsolási idő mérő üzemmódban végzi. A méréshez használt impulzusprogram a következő:

a./ telités az egyik irányban
b./ áritás a vizsgált bitben rögzitett digit- és szóáramimpulzusokkal, adott késleltetéssel
c./ kiolvasás-detektálás
d./ léptetés

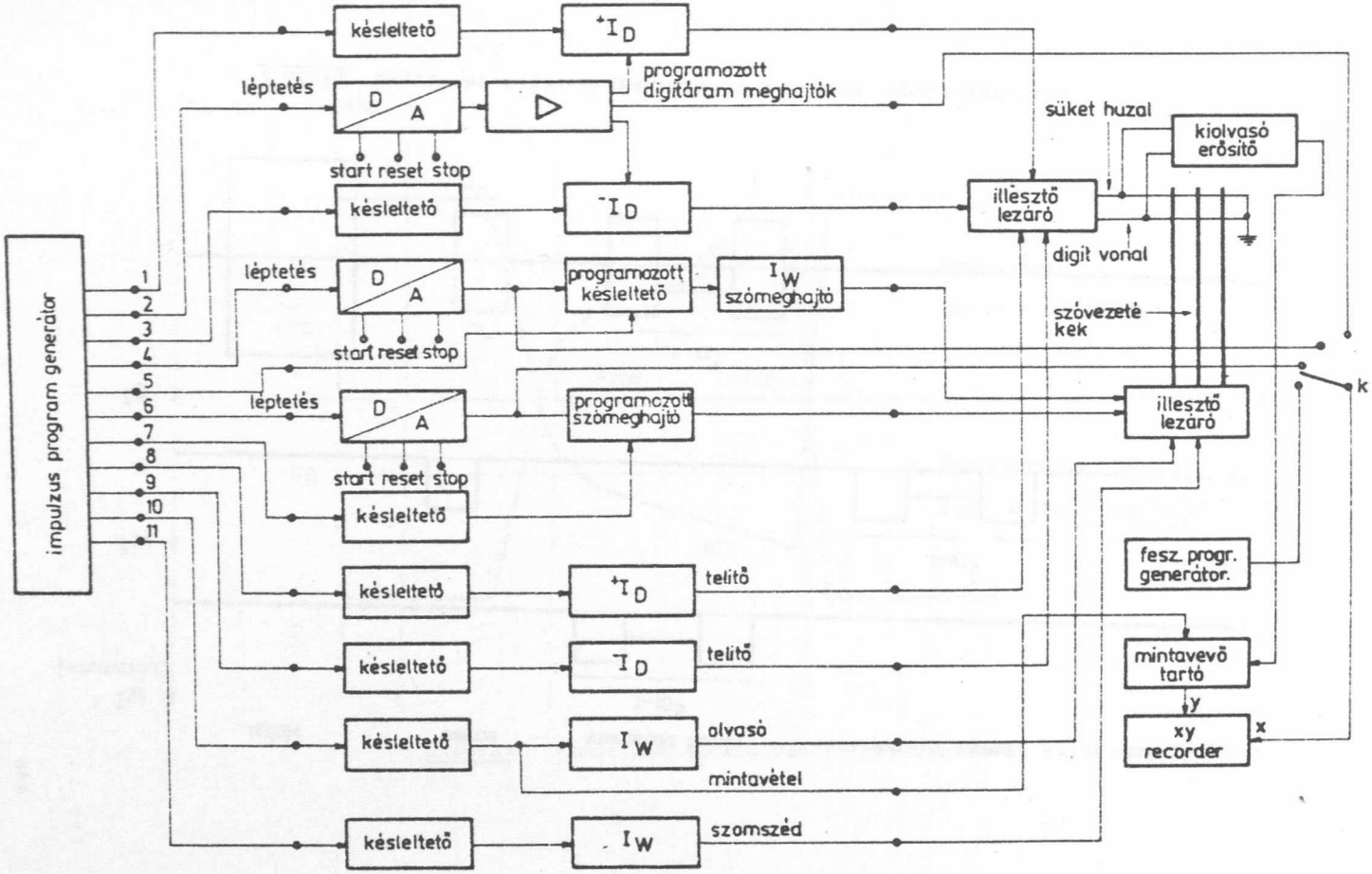
A telitést most is egy nagy amplitudójú, hosszú időtartamú digitimpulzus végzi. A beiró és kiolvasó impulzusok amplitudóit az előző mérés alapján meghatározott munkapontban választjuk meg. A szóáramimpulzusokat egy programozott késleltetésü szóáramgenerátor szolgáltatja, amely a szóimpulzusokat különbözőképpen késlelteti a digitimpulzusokhoz képest. A kiolvasott jelet az előzőkhöz hasonló módon X-Y irón rögzitjük a késleltetési idő /τ_{OL}/ függvényében /5. ábra/, ami a szóimpulzus lefutó éle és a digitimpulzus felfutó élének 50 %-a közti idő. Ily módon a digitimpulzus szélessége /τ_D/ két részre bomlik: egy "átlapolási" időre /τ_{OL}/, amikor a digit- és szóimpulzus egyidejüleg van jelen és egy "tartási" időre /τ_h/, amikor csak digitimpulzus van jelen. Ha a 90 %-os átirást fogadjuk el még elégségesnek, akkor látszik, hogy adott impulzusamplitudók mellett az elégséges átiráshoz minimálisan τ_{OL} /90/ átlapolási időre és τ_h /90/ tartási időre van szükség, azaz a digitimpulzusnak minimálisan akkora szélességünek kell lennie. Kapcsolási időnek ezt a minimális digitimpulzus-szélességet fogadjuk el:

$$\tau_S/90/ = \tau_{OL}/90/ + \tau_h/90/.$$

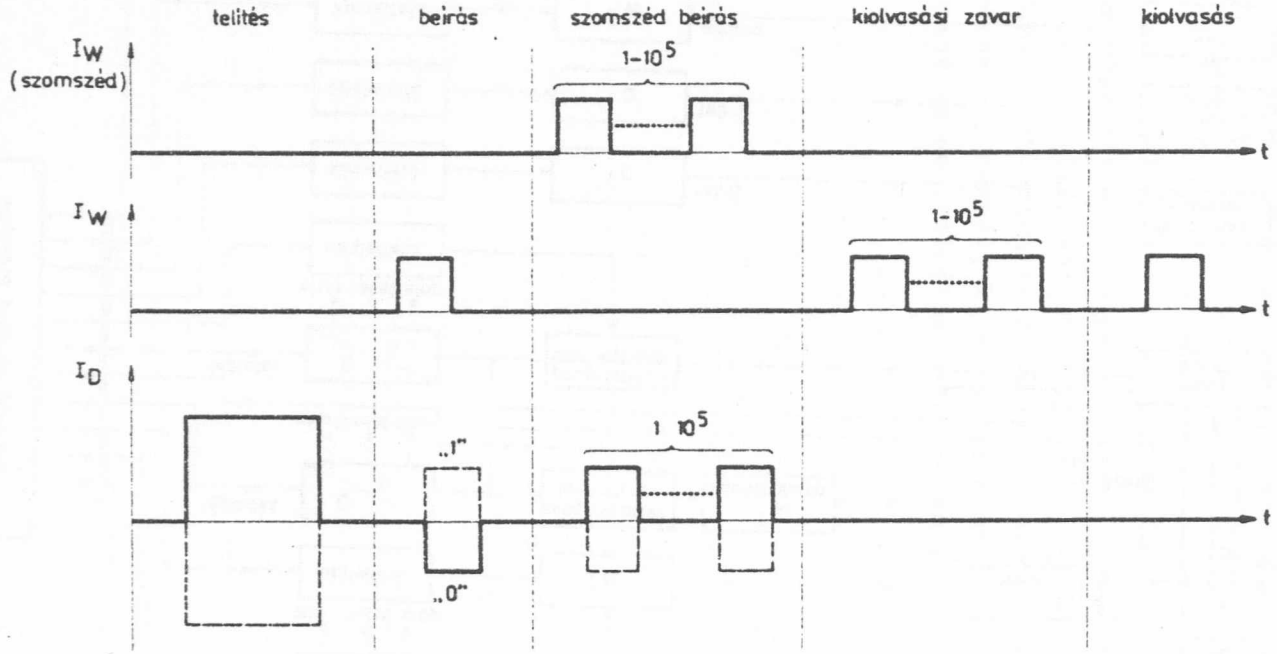
3. Élettartam mérése

A memóriahuzal tárolási paraméterei müködés közben - a hőmérséklettől és az alkalmazott terektől függően - megváltoznak, öregednek. Az élettartamra vonatkozólag viszonylag rövid idő alatt becslést nyerhetünk, ha gyorsitott öregitést alkalmazunk. Ez abból áll, hogy a memóriahuzalt nehéz irányú tér jelenlétében hőkezeljük az üzemi hőmérsékletnél jóval magasabb hőmérsékleten, ugyanis a nehéz irányú tér hatására romlanak leggyorsabban a

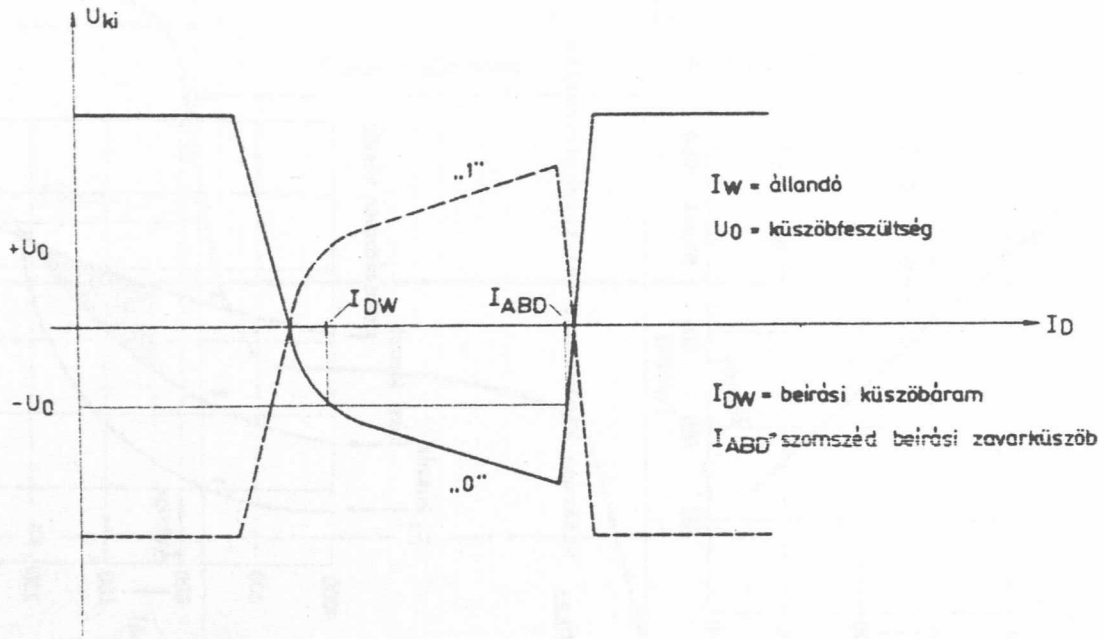
mágneses paraméterek. A hőkezelés után meghatározott impulzussorozatot futtatunk le /pl. a müködési tartomány meghatározására szolgáló impulzussoroaztot/ a memóriahuzal teljes hosszán minden bitre; és a hőkezelési idő függvényében ábrázoljuk a huzal hosszán átlagolt kiolvasott jelet. Azt az időt tekintjük élettartamnak, amikor a kiolvasott jel a hőkezelés előtti értékének 75 %-ára csökken. Különböző hőmérsékleteken elvégezve a hőkezelést, az Arrhenius képlet segitségével számitjuk ki a szobahőmérsékleten várható élettartamot. A méréshez felhasználjuk az előző mérések eredményét, kiválasztva a megfelelő munkaponti áramokat és az optimális késleltetést.



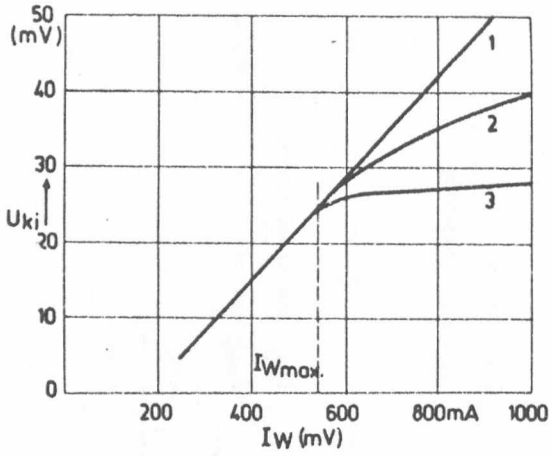
1 ábra Összevont mérőberendezés blokkvázlata



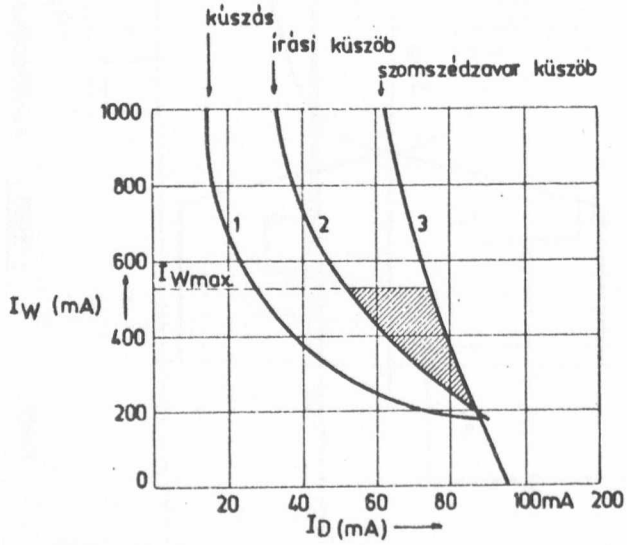
2 ábra: Digit- és szóáramkarakterisztika mérés impulzusprogramja



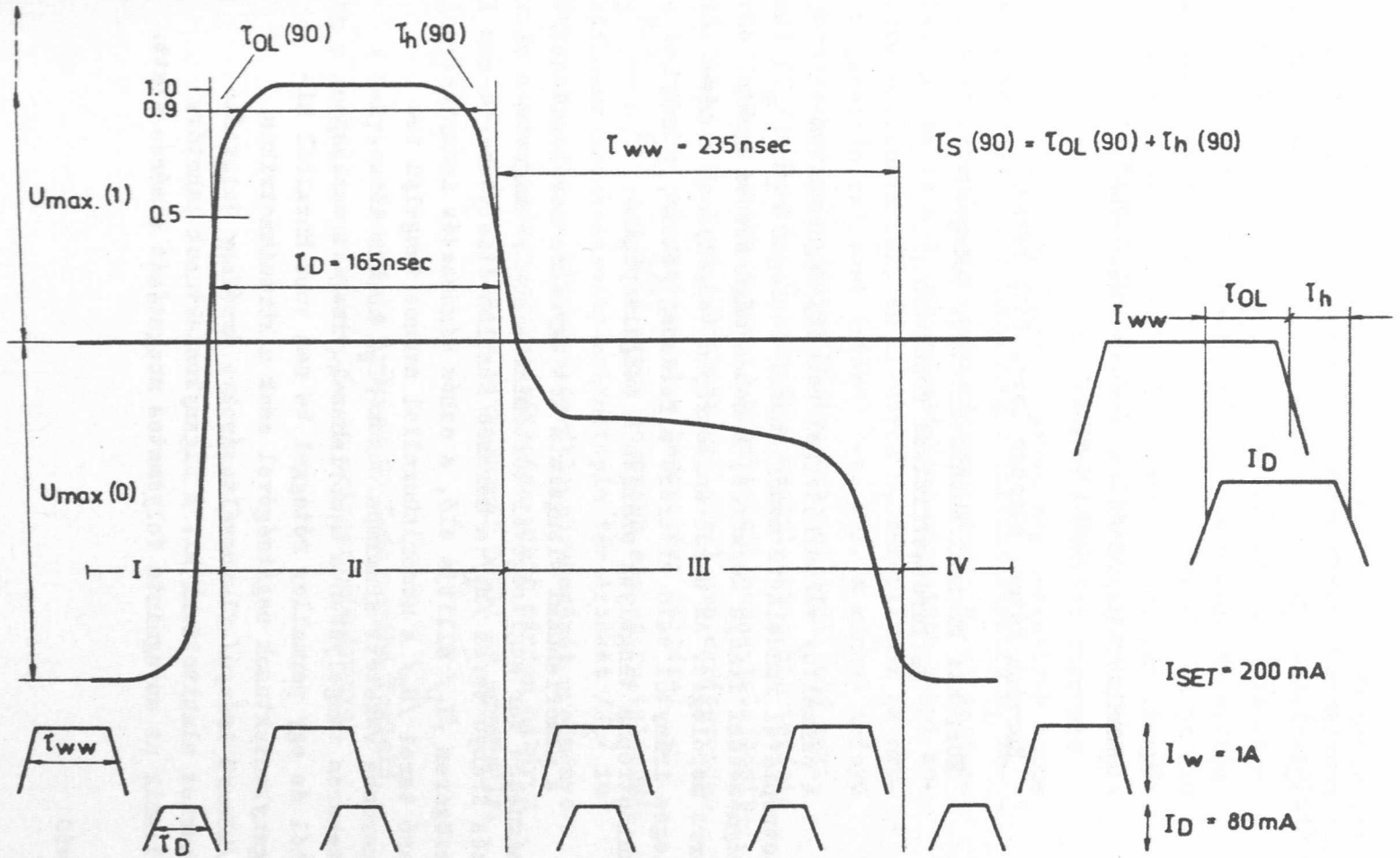
3 ábra: Memóriahuzal kiolvasott jel-digitáram karakterisztikája



4/b. ábra: Szóáram- kiolvasott jel karakterisztika



4/a. ábra: Digitáram- szóáram jelleggörbék



5.dbra KAPCSOLÁSI IDŐ MEGHATÁROZÁSA

"A szilárdtestkutatás korszerü berendezései" c. nemzetközi konferencián elhangzott előadás anyaga
Budapest, 1973. szept. 25-28.

MEMÓRIAHUZAL PARAMÉTER VIZSGÁLÓ BERENDEZÉS /BELSON-TEST/

Horváth Péter, Eördögh Imre, Tóth Ferenc

Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest
Szilárdtestfizikai Főosztály

A permalloy vékonyréteggel bevont, mágneses anizotrópiával rendelkező memóriahuzal névleges könnyü mágnesezési iránya körkörös, a nehéz mágnesezési irány erre merőleges. Az eredő anizotrópia tengelyének a névleges iránytól való eltérése a ferdeség /skew/, a helyi anizotrópia tengelyek szórása a szögdiszperzió.

A memóriahuzal vizsgálata két egymásra merőleges mágneses tér segitségével történik. A könnyü mágnesezés irányú teret /H_L/ a mérendő huzalon átfolyó háromszögáram /I_D/ állitja elő, a nehéz mágnesezés irányába eső teret /H_T/ a memóriahuzallal azonos tengelyü tekercsbe vezetett áramimpulzusok /I_W/ hozzák létre. A tekercs tengelyében a memóriahuzal vizsgált szakaszából és egy permalloy réteggel be nem vont huzalból higanykontaktusok segitségével csak a körszimmetrikus /könnyü irányú/ fluxusváltozásokra érzékeny detektáló hurkot alakitottunk ki. A higanykontaktusok lehetővé teszik az anyagminta folyamatos mozgatását a mérés alatt.

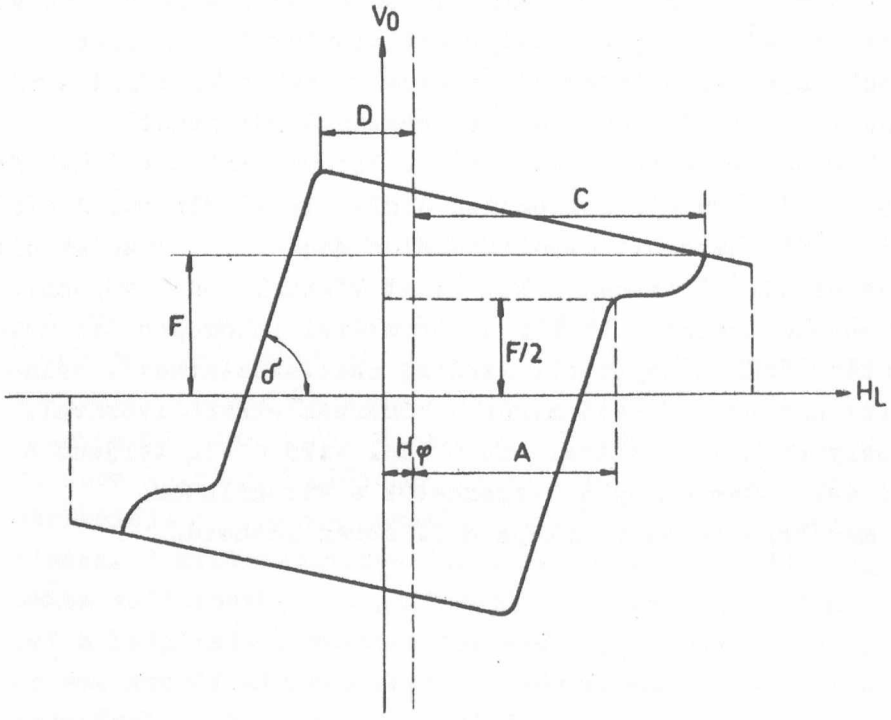
A nagy amplitudóju H_T térimpulzus kikapcsolása után /H_T H_K/ - amely a vizsgált huzalszakasz mágnesezettségét gyakorlatilag a huzal tengelyének irányába állitja be - a helyi anizotrópia tengelytől függően a mágnesezettség a körszimmetrikustól jobbra vagy balra tér el. Ha az elemi szakaszokhoz rendelhető anizotrópia tengelyek irányának maximális sürüsége megegyezik a névleges anizotrópia irányával, a H_T térimpulzus után a különböző mágneses momentumok kiátlagolódnak, az eredő mágnesezettség zérus lesz /skew nélküli vékonyréteg/. Infinitezimális H_L teret figyelembevéve az eredő mágnesezettség H_L-el antiparalel áll be és a H_L tér növelésével mind több helyi momentum sorakozik fel, és bizonyos H_L térértéknél az eredő mágnesezés telitési értéket vesz fel. A könnyü irányú mágnesezettséggel arányos kiolvasott jel amplitudó maximumát /V_o/ a H_L tér függvényében megjelenitve hiszterézis görbe jellegü ábrát mutat. A hiszterézis annak tulajdonitható, hogy a H_T a mért szakasz széleinél nem ugrásszerüen vág le, igy H_L növekedésével a kapcsolási feltétel /$H_L^{2/3} + H_T^{2/3} = H_K^{2/3}$/ egyre hosszabb szakaszra teljesül. A bithossz növekedése az anizotrópia tér értékét /H_K/ is csökkenti, amely a bithossz további növekedését eredményezi. Ez a növekedés H_T lokalizáltsága miatt minden határon túl nem folyhat, igy adott bithossznál beáll az egyensúlyi állapot.

A helyi anizotrópia irányok 90 %-át magába foglaló szög a szögdiszperzió /α_{90}/. Az anizotrópia irányok

eloszlását Gauss eloszlásúnak feltételezve α_{90} a H_L-V_o görbe zéruspontbeli meredekségéből meghatározható. A görbe eltolódásából meghatározható a ferdeség /skew/ /1. ábra/. Mérések azt bizonyitják, hogy különböző szótérértékeknél felvett H_L-V_o görbék /1. ábra/ A, C, D paraméterei a szótér függvényében a müködési küszöb görbéket adják kis eltéréssel /2. ábra/. A H_L-V_o görbe a memóriahuzal mechanikai feszültségek hatására /3. ábra/ megváltozik. A változás mértékéből megkaphatók a húzási, csavarási és NDRO magnetostrikciós paraméterek, amelyek a müködési küszöb görbét a 4. ábra szerint módositják. Hajlitott mérőfejben vizsgálható a magnetostrikción keresztül a memóriahuzal körkörös összetétel inhomogenitása is /5. ábra/, az eljárás alkalmas a körkörösen különböző előjelü, de eredőben zérus magnetostrikciójú "ál zérus magnetostrikciójú" réteg kimutatására. A mérőberendezés /6. ábra/ a H_L tér előállításához változtatható amplitudójú fürészáramot szolgáltat a beépitett display-n történő megjelenités esetén 25 Hz, koordinátairós megjelenités esetén 0,05 Hz frekvenciával. A H_T tér előállításához a beépitett impulzusgenerátor változtatható nagyságú 10 nsec felfutású áramimpulzusokat állit elő, az impulzus ismétlődési frekvencia 5 MHz, kitöltési tényező 0,25.

A kiolvasott jel detektálása beépitett mintavételező berendezéssel történik. A mintavétel időtartama <50 psec /ekvivalens sávszélesség DC - $>$ 500 MHz/,

és a minta tartási időállandó 5 sec nagyságrendü. Az erősités értéke 1x - 100x -ig változtatható, a bemenetre számitott zaj ≤1,5 mV. A beépitett display 5% pontosságú leolvasást tesz lehetővé. A berendezéshez koordinátairót csatlakoztatva azon a mérés eredménye rögzithető.
A berendezéshez csatlakoztatott motoros mozgatású mérőfej poziciója 1 mm-es felbontású digitális kijelzésü. A mérőállványba befogott memóriahuzalon mechanikai huzófeszültség és torzió hatása alatt lehet vizsgálatokat végezni.
A berendezéshez a körkörös összetétel inhomogenitás meghatározásához hajlitott mérőfej csatlakoztatható, valamint hüthető-füthető mérőfej hőmérsékletszabályozóval, amelynek használatával -60 C^{o}-tól +125 C^{o}-ig terjedő hőmérésklettartományban végezhetők a vizsgálatok.
A mérőberendezés fényképe a 7. ábrán látható.



A adott kiolvasási jelszinthez tartozó irási H_L tér küszöbérték névleges H_T térértéknél

C H_L zavarási küszöb térérték

D névleges H_T térértékhez tartozó NDRO H_L tér küszöbérték /crawl/

F kiolvasott jelfeszültség

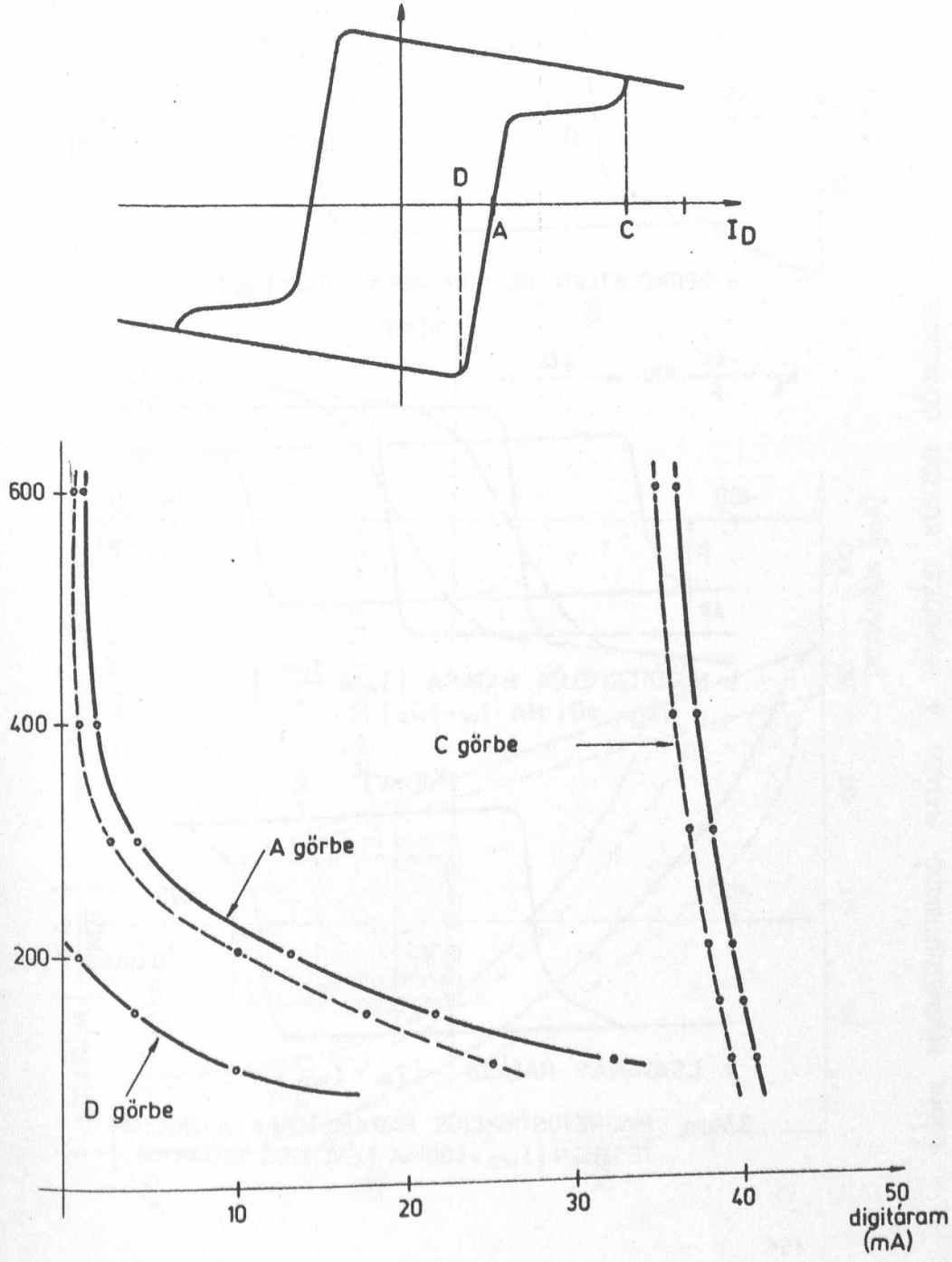
δ meredekségből meghatározható szögdiszperzió

$$/\delta 90° = \frac{75{,}2\ F}{\frac{d\,V_0}{d\,H_L}\,H_k}/$$

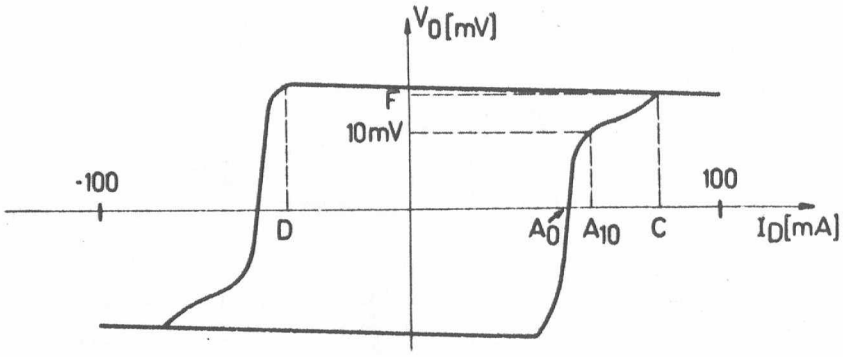
$H\varphi$ az eltolódás mértékéből meghatározható ferdeség

$$/\varphi = \text{arc sin}\ \frac{H\varphi}{H_k}/$$

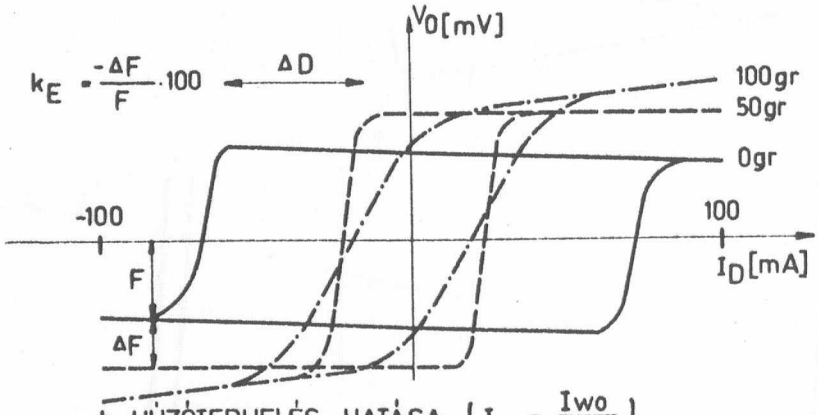
MEMÓRIAHUZAL TIPIKUS V_0 -H_L GÖRBÉJE EGY RÖGZITETT H_T TÉRÉRTÉKNÉL



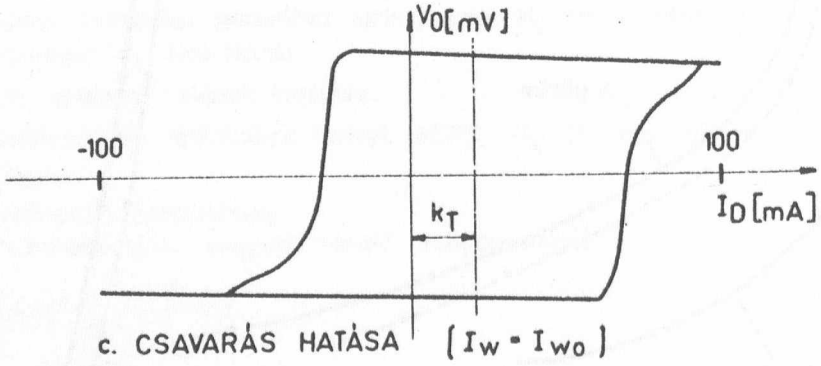
2. ábra MÜKÖDÉSI KÜSZÖB GÖRBÉK



a. TERHELETLEN BELSON ÁBRA $[I_w = I_{wo}]$

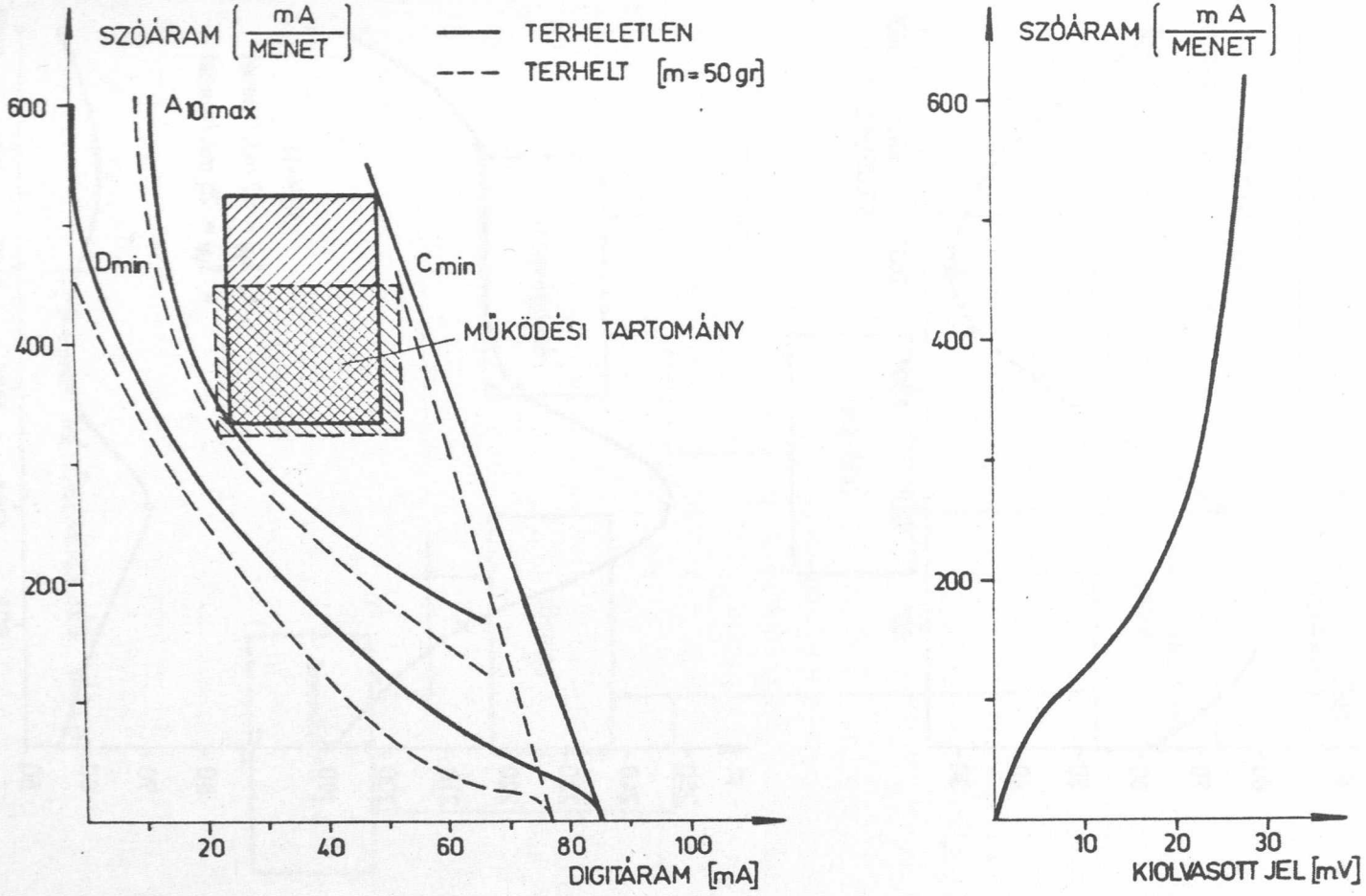


b. HÚZÓTERHELÉS HATÁSA $[I_w = \frac{I_{wo}}{2}]$
$(k_D = \Delta D$, HA $I_w = I_{wo})$

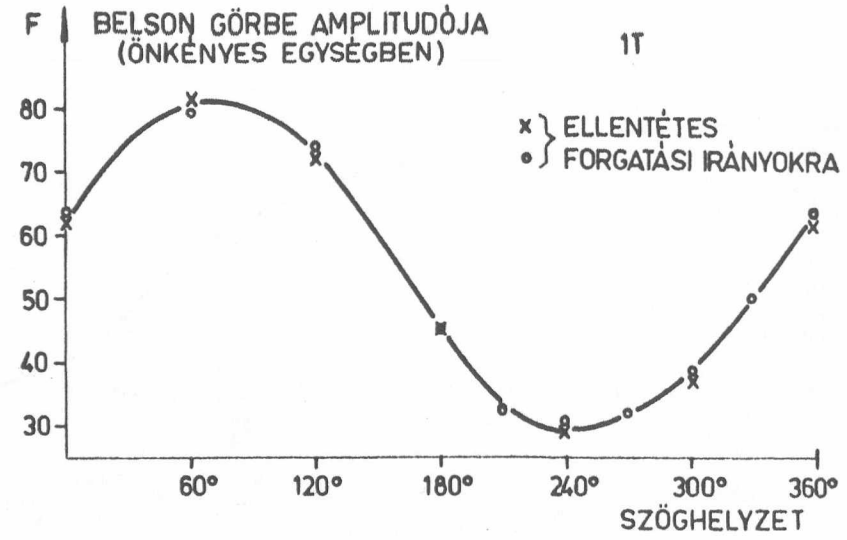


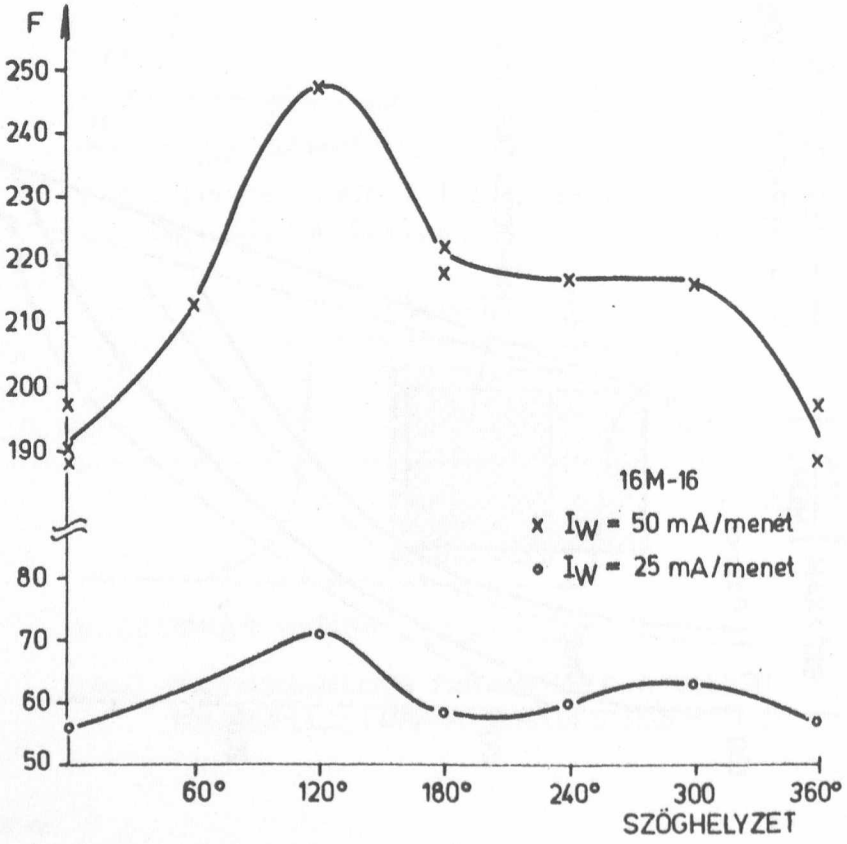
c. CSAVARÁS HATÁSA $[I_w = I_{wo}]$

3.ábra: MAGNETOSTRIKCIÓS PARAMÉTEREK A BELSON TESTBEN (I_{wo} = 400mA : NÉVLEGES SZÓÁRAM)

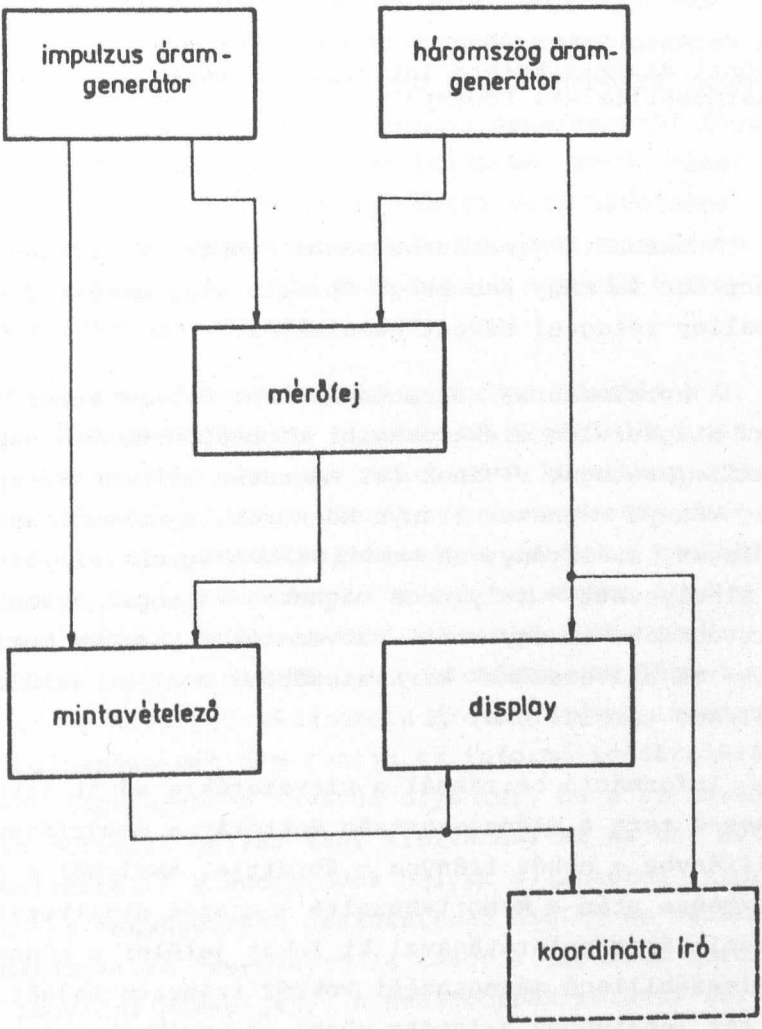


4.ábra MAGNETOSTRIKCIÓ HATÁSA A MŰKÖDÉSI KÜSZÖB GÖRBÉKRE





5. ábra KÖRKÖRÖS ÖSSZETÉTEL HOMOGENITÁS VIZSGÁLATA



6. ábra MÉRŐBERENDEZÉS VÁZLATA

"A szilárdtestkutatás korszerü berendezései" c. nemzetközi konferencián elhangzott előadás anyaga
Budapest, 1973. szept. 25-28.

HUZALMEMÓRIA ELŐÁLLITÁSA ÉS VIZSGÁLATA

Tóth Ferenc, Paitz József
Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest
Szilárdtestfizikai Főosztály

A harmadik generációs számitógépekhez szükséges nagy kapacitásu és nagy sebességü memória állitható elő vékony permalloy réteggel bevont huzalokból.

A huzalmemória készitéséhez kb. 0,1 mm átmérőjü Be-bronz alaphuzalra elektrokémiai uton 6000-8000 Å vastagságu permalloy réteget visznek fel mágneses térben. Az anizotróp réteg könnyü mágneses iránya körkörös, a nehéz irány arra merőleges, száliranyu. A memóriasikban egymással párhuzamosan elhelyezett - folytonos mágneses réteggel bevont - un. digitvezetékeket egymenetü szóvezetékek vesznek körül, a digit- és szóvezetékek kereszteződési pontjai jelölik ki a tényleges tárolóelemet /1. ábra/.

Információ beirásnál a szóvezetékre adott áramimpulzus mágneses tere a mágnesezettség vektorát a memóriahuzalon szálirányba - nehéz irányba - forditja, amelyből a szóáram megszünése után a memóriahuzalra - azaz a digitvezetékre - kapcsolt áram polaritásával ki lehet jelölni a könnyü irányba visszabillenő mágnesezési vektor irányitottságát, amelynek két lehetséges állapota közül az egyiknek a logikai "1"-et, ellentétes irányitottságának pedig a "0"-t feleltetik meg. Kiolvasásánál a szóáram a mágnesezettség vektorát kibillenti a könnyü irányból, amelynek hatására a digitvezetékben a beirt információnak megfelelő polaritásu jelfeszültség indukálódik, majd a szóáram megszünte után a mágnesezettség vektora visszabillen eredeti helyzetébe,

azaz a memóriahuzalnál a kiolvasás a beirt információt nem törli /non destructive read out/.

Mivel a mágneses réteg nagyon vékony /egy bithossz 0,1-0,2 mm/, az átmágnesezett anyagmennyiség rendkivül kicsi, a memóriarendszer ezért nagyon gyors müködésü lehet, lényegében csak a csatlakozó elektronika sebességétől függ /a tényleges memóriaelem kapcsolási ideje kb. 20-30 nsec/. Az egyes digit- és szóvezetékek egymástól való távolsága nem nagyobb 1 mm-nél, ezért a huzaltároló nagy kapacitásu lehet: néhány kbit és 10 - 100 Mbit méretü memória épitésére egyaránt alkalmas.

A tárolóelem jellemző küszöbkapcsolási görbéit a 2. ábra mutatja a memórián belüli müködésnek megfelelő digit- és szóáram tartományban. Az egyfázisu irási küszöbkapcsolási görbe a huzal egy bitnyi elemére vonatkoztatott összetartozó digit- és szóáramok lehetséges értékeit tünteti fel. A tároló további pozicióiba történő beiráskor mind a szóvezetékben, mind a digitvezetékben áram folyik, ezek együttes zavaró tere az előbbi bit pozicióban nem léphetik tul az un. creep küszöbgörbét, amely alatti zavaró impulzusok ismételt alkalmazása még nem rontja az információ tárolását. Természetesen legnagyobb a zavarás olyankor, ha a szomszédos bit helyeken történik beirás vagy kiolvasás, ez az un. kétfázisu jelbeirásnál - a szomszédos helyre ellentétes információ kerül - a megengedhető összetartozó digit- és szóáram egy másik határgörbét eredményez /a második impulzus forditja az első impulzus creep-jét/. A határgörbék közötti terület tüzi ki a memóriaelem üzemi tartományát.

Jó memória csak szigoru követelményeket kielégitő tulajdonságu mágneses huzallal hozható létre. A legfontosabb paraméterek a következők:

1. Alacsony értékü anizotrópia tér /$H_k \approx$ 3 - 5 Oe/ azért,

hogy a szómeghajtó áram lehetőség szerint kicsi legyen.

2. A zavarküszöb értékének magasabbnak kell lennie, hogy a -eirt jelet 10^6 - 10^7 szomszéd zavarás se csökkentse. A creep küszöb a mágneses réteg koercitiv terének növelésével nő, de ez a digit irási áram értéket is növeli, ezért tulságosan nagyra nem választható, szokásos értéke $H_c \approx 0{,}5 - 1 \times H_k$.

3. A mágneses réteg zérus magnetostrikciónak megfelelő összetételünek kell lennie, hogy a sikba kötéskor a huzal mechanikai feszültségekkel szemben érzéketlen legyen. Ez 0,1 - 1%-os Ni/Fe arány tartását teszi szükségessé.

4. A mágnesezettség könnyü irányának ferdesége az un. skew olyan alacsony legyen, amennyire csak lehetséges, a teljes digitvezeték mentén mérhető diszperzió ne lépje tul a néhány fokot.

5. A digitvezeték hosszában, körkörösen a mágneses paraméterek szórásának kicsinek kell lennie, hogy széles üzemi tartománnyal rendelkezzen a huzal, a beiráshoz és kiolvasáshoz igy megfelelően tolerált áramok használhatók, a kiolvasott jelfeszültség elfogadhatóan uniform.

6. A rétegvastagságot ugy kell megválasztani, hogy a kiolvasott információ jel/zaj viszonya kifogástalan legyen, de nem lehet tulságosan vastag, mert lecsökken a zavarküszöb és megnő a kapcsolási idő.

7. A megvalósitott paramétereknek időben stabilnak kell lennie, hogy a huzalmemória meghibásodás nélküli élettartama hosszu legyen.

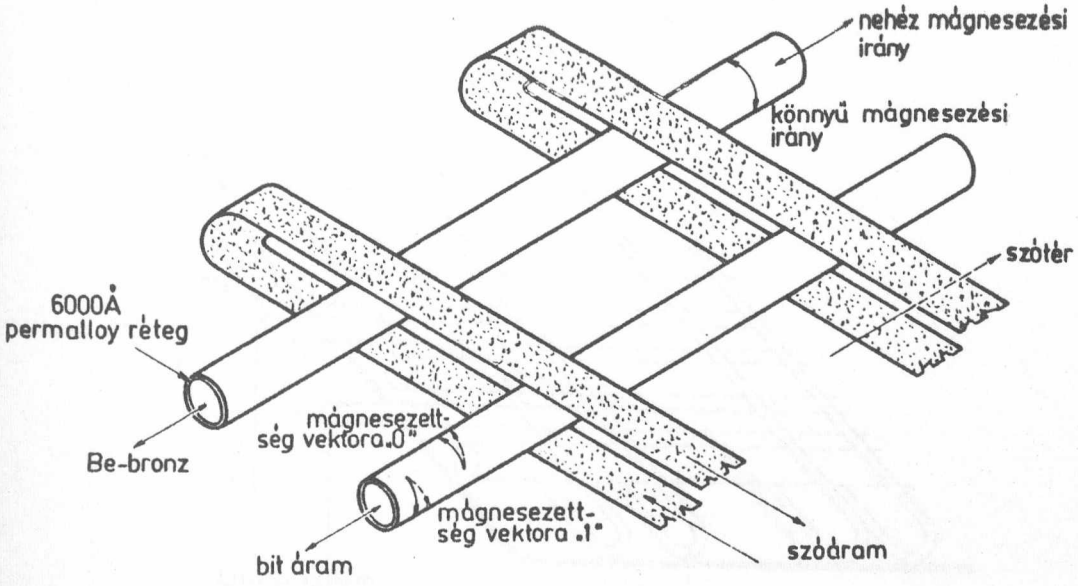
Mindezen feltételek csak pontosan beállitott gyártási paraméterek meghatározására készitett mérőrendszerek felépitésével, az előállitás közben használt automatikus huzalparaméter vizsgáló és osztályozó rendszer ismertetésével foglalkozunk a következőkben sorra kerülő előadásokban.

A KFKI-ban memóriahuzalokból - 128 szó 144 bit méretü, alagut tipusu - memóriasikokat fejlesztettünk ki. A ragasztott rendszerü sik jellemző geometriai adatait a 3. ábra mutatja. Készitésénél poliamid fóliára szövezetékül szolgáló 0,1 mm átmérőjü müanyag szigetelésü huzalsort ragasztunk fel, majd erre merőlegesen termoplasztikus réteggel ellátott 0,2 mm-es rézhuzalsor kerül. Rögzités után a poliamid hordozó a szövezeték-huzalsorral együtt összehajtható, és a két sikot 150 C^{o}-ra melegitve, a termoplasztikus réteg meglágyul, és polimerizálódik, az egész mátrixon belül a huzalkereszteződési pontok rögzitődnek. A 0,2 mm-es huzalok segitségével létesitett alagutakba a mágneses réteggel bevont digitvezetékek utólag befüzhetők.

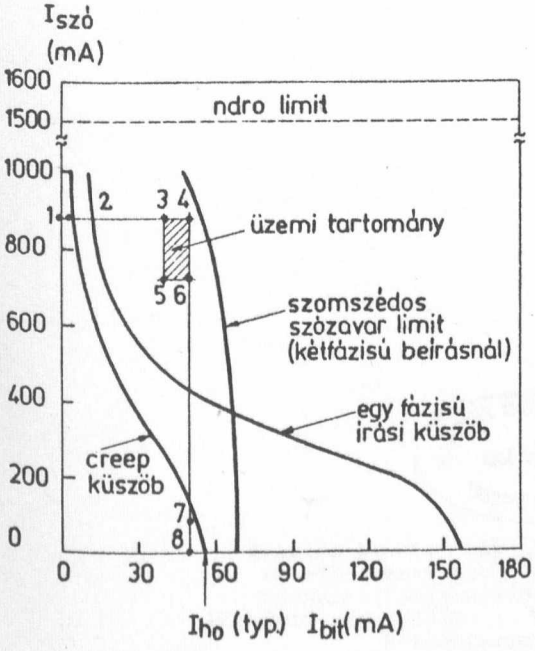
A memóriasik legfontosabb paraméterei a következők:

Anizotrópia tér H_k	5,4 Oe
Koercitiv tér H_c	3 Oe
Névleges beiró szóáram I_{WW}	600 mA
Névleges beiró digitáram $I_{DW}=I_{WW}=600$ mA/	30 - 60 mA
Kiolvasó szóáram I_{WR}	400 - 600 mA
NDRO kiolv. tart. max. szóáram $I_{W\ max}$	800 mA
Kiolvasott jelfeszültség /I_{WR}/600 mA; τ_{WR}=50-60 nsec/	6 - 10 mV
Digit zavarküszöb /10^3 zavarás/ I_{DD}	75 mA
Creep zavarküszöb /I_{WR}=600 mA/	15 mA
Crawl /I_{DW}=50 mA/	200 mA
Kapcsolási idő /min. digitimp. szélesség/	50 nsec

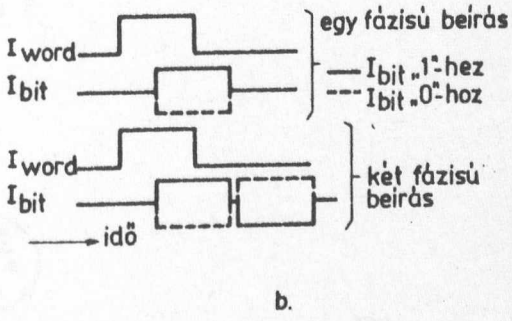
A memóriasikok mind RAM mind ROM memóriák készitésére alkalmasak. A kisérleti memória két sikból áll, a két sik digitvezetékei párhuzamosan vannak kötve beirásnál, azaz bitenként két tároló cella kerül felhasználásra. Ez ugyan növeli az egy memóriához szükséges sik-méretet, ugyanakkor viszont a digitvezetéken erőteljesen lecsökkenti a beirási és kiolvasási zajokat és megduplázza a kimenő jelfeszültséget.



1. ábra

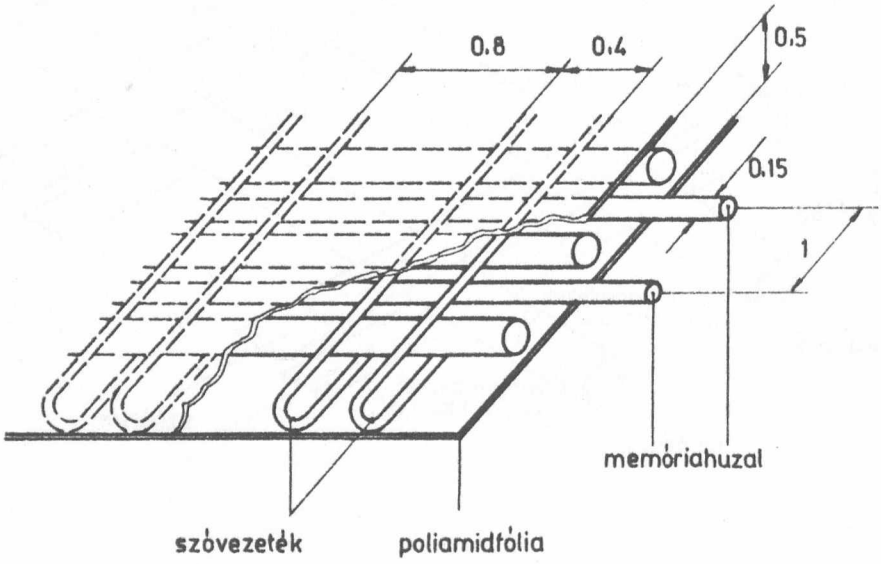


a.



b.

2. ábra



3. ábra

M.T.A. KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZET KÖNYVTÁRA

Felelős kiadó: Pál Lénárd igazgató
Felelős szerkesztő: Menyhárd Nóra
Technikai szerkesztő: Nagy Imréné
Engedélyszám: 94730 Törzsszám: 74-9731
Példányszám: 215
Készült a KFKI sokszorosító üzemében
F.v.: Nagy Károly

II. 18