

บทที่ 6

ปรากฏการณ์ทางแสงของของแข็ง

วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการคอบสนองของของแข็งที่มีต่อแสง
2. ศึกษาความสัมพันธ์เฟอร์เมอรี-ไดร็อก
3. ศึกษาอิเล็กทรอนิกส์
4. ศึกษาการกระเจิงรามแมน
5. ศึกษาสเปกโทรสโกปีของอิเล็กทรอนิกส์
6. ศึกษา EELS
7. ศึกษาอินทอแบนด์ทรานซิชัน
8. ศึกษาฟังก์ชันไดอิเล็กทริก

ฟังก์ชันไดอิเล็กทริก $\epsilon(\omega, \vec{k})$ ใช้ในคุณสมบัติต่างๆ ของผลึกเมื่อวางไว้ในสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ฟังก์ชันไดอิเล็กทริกมีค่าขึ้นกับโครงสร้างของแถบพลังงานของผลึก การศึกษาฟังก์ชันไดอิเล็กทริกโดยอาศัยสเปกโทรสโกปี จะมีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างพลังงานของผลึก

ในช่วงอินฟราเรด แสงที่มองเห็นได้และ ช่วงอัลตราไวโอเล็ต ค่าเวกเตอร์คลื่น k มีค่าน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับเวกเตอร์แลททิซรีซิพโพรคอล ดังนั้น อาจจะคิดว่า k เป็นศูนย์ได้ เราจะศึกษาส่วนจริง ϵ' และส่วนจินตภาพ ϵ'' ของฟังก์ชันไดอิเล็กทริก $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ ซึ่งอาจจะเขียนได้เป็น $\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2$ อย่างไรก็ตาม เราไม่สามารถหาค่าฟังก์ชันไดอิเล็กทริกได้โดยตรงจากการวัดทางแสง คุณสมบัติที่หาได้จากการทดลองแสงคือ กำลังสะท้อน $R(\omega)$ ดัชนีหักเห $n(\omega)$ และสัมประสิทธิ์ $k(\omega)$

6.1 การสะท้อนของแสง

การทดลองทางแสงที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับคุณสมบัติของสาร คือ การวัด การสะท้อนของแสงที่ตกกระทบตั้งฉากบนผลึก สัมประสิทธิ์ของการสะท้อน $r(\omega)$ คือ

$$E(\text{refl})/E(\text{inc}) \equiv \lambda(\omega) \equiv \rho(\omega)$$

โดยเราแยกขนาด $\rho(\omega)$ และเฟส $\theta(\omega)$ ออกจากกัน ดัชนีหักเห $n(\omega)$ และสัมประสิทธิ์เอ็กทินชันชัน (extinction coefficient) $k(\omega)$ ในผลึกมีความสัมพันธ์กับการสะท้อน ดังนี้

$$r(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1}$$

จากนิยาม $n(\omega)$ และ $k(\omega)$ มีความสัมพันธ์กับฟังก์ชันไดอิเล็กทริก ดังนี้

$$\sqrt{\epsilon(\omega)} = n(\omega) + ik(\omega) = N(\omega)$$

เมื่อ $N(\omega)$ เป็นดัชนีการหักเหสังยุค

ถ้าคลื่นที่ตกกระทบมีเวกเตอร์คลื่น k

$$E_y(inc) = E(inc)e^{i(kx-\omega t)}$$

คลื่นที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลางจะถูกดูดกลืน เวกเตอร์คลื่นในตัวกลางสัมพันธ์กับ k ใน
สูญญากาศ โดย $(n + ik)k$

$$\begin{aligned} E_y(trans) &\propto e^{i[(n+ik)kx-\omega t]} \\ &= e^{-kx} e^{i(nkx-\omega t)} \end{aligned}$$

ปริมาณหนึ่งที่ใช้ในการทดลองคือการสะท้อน (reflectance) ซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่างความ
เข้มที่สะท้อนกับความเข้มที่ตกกระทบ

$$\begin{aligned} R &= E^*(refl)E(refl) / E^*(inc)E(inc) \\ &= \lambda^* \lambda = \rho^2 \end{aligned}$$

เป็นการยากที่จะวัดเฟส $\theta(\omega)$ ของคลื่นสะท้อน แต่ก็อาจจะคำนวณได้จากค่าการสะท้อน
 $R(\omega)$ จากการทดลอง ถ้าทราบค่าทุกความถี่ ทำให้เราทราบค่าทั้ง $R(\omega)$ และ $\theta(\omega)$ ซึ่งจะทำให้
สามารถคำนวณ $n(\omega)$ และ $k(\omega)$ ได้ จากนั้นหาค่า $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ เมื่อ $\epsilon'(\omega)$ และ
 $\epsilon''(\omega)$ เป็นส่วนจริงและส่วนจินตภาพ ของฟังก์ชันไดอิเล็กทริก จากสมการที่ผ่านมา จะได้

$$\epsilon'(\omega) = n^2 - k^2$$

$$\epsilon''(\omega) = 2nk$$

6.2 ความสัมพันธ์เครเมอร์-โครนิก(Kramers- Kronig)

ความสัมพันธ์เครเมอร์-โครนิก ช่วยให้เราหาส่วนจริงของการตอบสนองของระบบ ถ้าเราทราบส่วนจินตภาพของการตอบสนองทุกความถี่ และสลับที่กัน เราสามารถแทนการตอบสนองด้วยการซ้อนทับตำแหน่งของการตอบสนองของฮาร์มอนิกออสซิลเลเตอร์ชนิดแคมป์ กำหนดให้ฟังก์ชันการตอบสนอง $\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + \alpha''(\omega)$ ของออสซิลเลเตอร์ ซึ่ง

$$x_\omega = \alpha(\omega)F_\omega$$

เมื่อ แรง F เป็นส่วนจริงของ $F_\omega \exp(-i\omega t)$ และการขจัดรวม x เป็นส่วนจริงของ $x_\omega \exp(-i\omega t)$ จากสมการการเคลื่อนที่

$$\sum_j M_j (d^2/dt^2 + \rho_j d/dt + \omega_j^2)x = F$$

เราได้ฟังก์ชันการตอบสนองสังยุคของระบบออสซิลเลเตอร์ คือ

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\rho_j} \\ &= \sum_j f_j \frac{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\rho_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 - (\omega^2\rho_j^2)} \end{aligned}$$

เมื่อค่าคงที่ f_j และความถี่เรโซแนนซ์ ρ_j เป็นบวก ในระบบซึ่งมวลเท่ากับ M_j จะได้ $f_j = 1/M_j$ ถ้า $\alpha(\omega)$ เป็นสภาพมีขั้วได้ไดอิเล็กทริก (polarizability) ของอะตอมที่มีความเข้มข้น n ดังนั้น f จะอยู่ในรูปความแรงของออสซิลเลเตอร์คูณ ne^2/m ฟังก์ชันการตอบสนองไดอิเล็กทริกนี้ อยู่ในรูปเครเมอร์-ไฮเซนเบิร์ก

คุณสมบัติของฟังก์ชันที่เป็นไปตามความสัมพันธ์เรเมอร์-โครนิก คือ

- ก) โพล (poles) ของ $\alpha(\omega)$ จะอยู่ภายใต้แกนจริง
- ข) อินทิเกรตของ $\alpha(\omega)/\omega$ เป็นศูนย์ เมื่ออินทิเกรตรอบครึ่งวงกลมส่วนบนของระนาบสังยุค ω ซึ่งทำให้ $\alpha(\omega) \rightarrow 0$ เมื่อ $|\omega| \rightarrow \infty$
- ค) ฟังก์ชัน $\alpha'(\omega)$ เป็นฟังก์ชันคู่และ $\alpha''(\omega)$ เป็นฟังก์ชันคี่ เมื่อเทียบกับส่วนจริง พิจารณาการอินทิเกรตคوشي (Cauchy integral) ในรูป

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{\pi i} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha(S)}{S - \omega} dS$$

เมื่อ P เป็นส่วนสำคัญของการอินทิเกรต

ส่วนจริงของสมการคือ

$$\begin{aligned} \alpha'(\omega) &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha''(S)}{S - \omega} dS \\ &= \frac{1}{\pi} P \left[\int_0^{\infty} \frac{\alpha''(\omega)}{S - \omega} dS + \int_{-\infty}^0 \frac{\alpha''(P)}{P - \omega} dP \right] \end{aligned}$$

อินทิเกรตอันหลัง แทน $-P$ ด้วย S และอาศัยคุณสมบัติ ข้อ ค) ซึ่ง $\alpha'(S) = -\alpha''(S)$ จะได้

$$\int_0^{\infty} \frac{\alpha''(S)}{S + \omega} dS$$

เรามี

$$\frac{1}{S - \omega} + \frac{1}{S + \omega} = \frac{2S}{S^2 - \omega^2}$$

ผลลัพธ์คือ

$$\alpha'(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{S \alpha''(S)}{S^2 - \omega^2} dS$$

เป็นความสัมพันธ์เคอร์เมอร์-โครนิก อันหนึ่ง ความสัมพันธ์อีกอันหนึ่ง หาได้จากส่วนจินตภาพ

$$\begin{aligned} \alpha''(\omega) &= -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha'(S)}{S - \omega} dS \\ &= -\frac{1}{\pi} P \left[\int_0^{\infty} \frac{\alpha'(S)}{S - \omega} dS - \int_0^{\infty} \frac{\alpha''(P)}{S + \omega} dS \right] \end{aligned}$$

ดังนั้น

$$\alpha''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\alpha'(S)}{S^2 - \omega^2} dS$$

ต่อไปจะประยุกต์นำความสัมพันธ์นี้ไปวิเคราะห์ข้อมูลจากการสะท้อน

อาศัยความสัมพันธ์เคอร์เมอร์-โครนิก กับฟังก์ชันการตอบสนองระหว่างคลื่นตกกระทบและคลื่นสะท้อน

$$\ln \lambda(\omega) = \ln R^{1/2}(\omega) + i\theta(\omega)$$

หาเฟส

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln R(S)}{S^2 - \omega^2} dS$$

ใช้อินทิเกรตทีละส่วน

$$\theta(\omega) = -\frac{1}{2\pi} P \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{S+\omega}{S-\omega} \right| \frac{d \ln R(S)}{dS} dS$$

บริเวณที่การสะท้อนมีค่าคงที่ จะไม่มีผลต่อการอินทิเกรต ส่วนบริเวณที่ $S \gg \omega$ และ $S \ll \omega$ จะไม่มีผลมากเพราะว่า ฟังก์ชัน $\ln|(S+\omega)/(S-\omega)|$ มีค่าน้อยในช่วงนี้

ตัวอย่างที่ 6.1 จงหาความนำจำเพาะของกลุ่มแก๊สอิเล็กตรอน พิจารณาแก๊สของอิเล็กตรอนอิสระในช่วงที่การชนกันระหว่างอิเล็กตรอนมีค่าน้อย

วิธีทำ ฟังก์ชันการตอบสนองคือ $f = 1/m$

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= -\frac{1}{m\omega} \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{1}{\omega + i\rho} \\ &= -\frac{1}{m\omega} \left[\frac{1}{\omega} - i\pi\delta(\omega) \right] \end{aligned}$$

เป็นไปตามความสัมพันธ์เคอร์เมอร์-โครนิก ซึ่ง

$$\alpha'(\omega) = -\frac{2}{m} \int_0^{\infty} \frac{\delta(S)}{S^2 - \omega^2} dS = -\frac{1}{m\omega^2}$$

หาความนำจำเพาะจากฟังก์ชันไดอิเล็กทริก

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) - 1 &= 4\pi P_{\omega} / E_{\omega} \\ &= -4\pi n e x_{\omega} / E_{\omega} \\ &= 4\pi n e^2 \alpha(\omega) \end{aligned}$$

เมื่อ $\alpha(\omega) = x_{\omega} / (-e)E_{\omega}$ เป็นฟังก์ชันการตอบสนอง

จาก $\sigma(\omega) = (-i\omega/4\pi)[\epsilon(\omega)-1]$

สมการของแมกเวลล์สามารถเขียนในรูป

$$c \operatorname{curl} \vec{H} = 4\pi\sigma(\omega)\vec{E} - i\omega\vec{E}$$

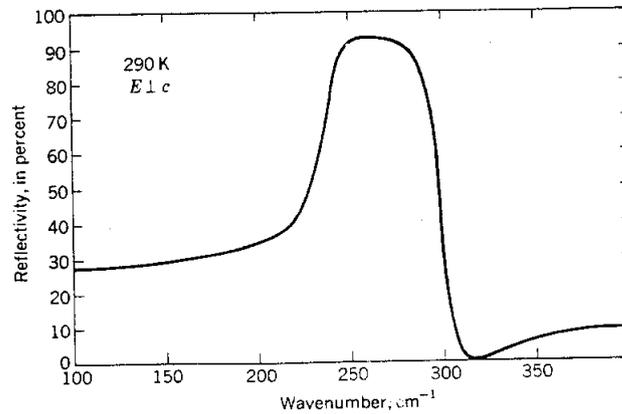
หรือ

$$c \operatorname{curl} \vec{H} = -i\omega\epsilon(\omega)\vec{E}$$

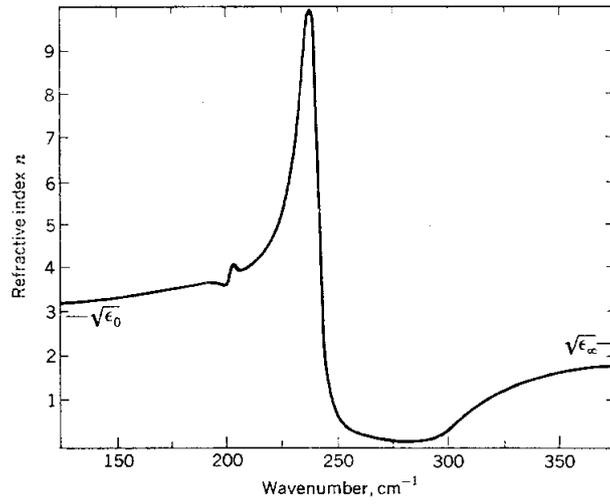
ทำให้ได้ความนำจำเพาะ

$$\sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = \frac{ne^2}{m} \left[\pi\sigma(\omega) + \frac{i}{\omega} \right]$$

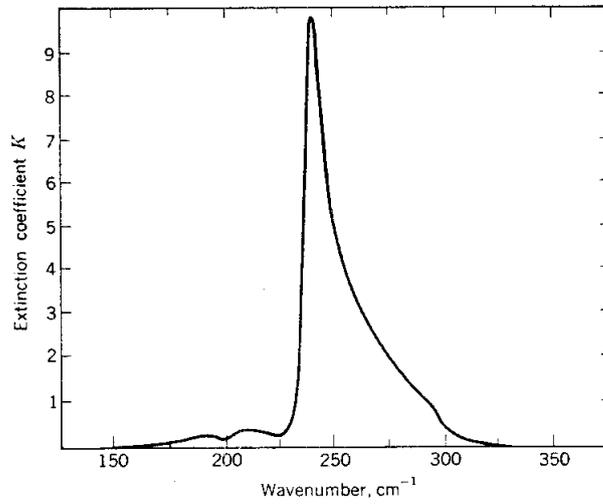
ผลจากการทดลองหาสเปกตรัมการสะท้อนของผลึก *Cds* แสดงในรูปที่ 6.1 โดยที่ *E* ตั้งฉากกับแกน *C* ของผลึก จากเส้นสเปกตรัมสามารถหาค่าต่างๆ ของฟังก์ชันไดอิเล็กทริกได้คือดัชนีการหักเห $n(\omega)$ สมประสิทธิ์เอ็กซิทอน $k(\omega)$ ส่วนจริง $\epsilon'(\omega)$ และส่วนจินตภาพ $\epsilon''(\omega)$ ดังแสดงในรูปที่ 6.2, 6.3, 6.4, 6.5



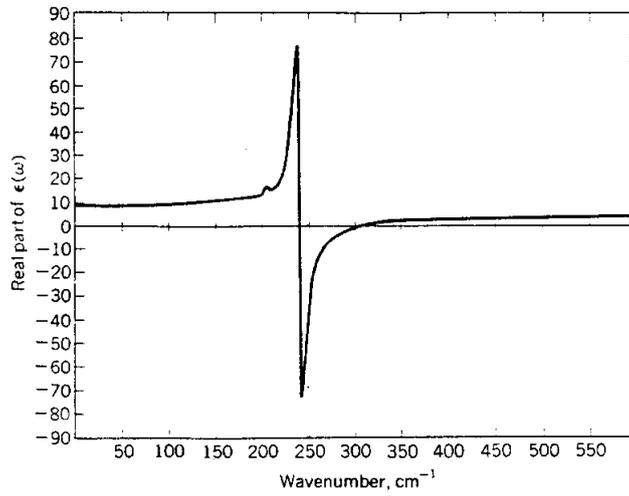
รูปที่ 6.1 สเปกตรัมจากผลึก *Cds*



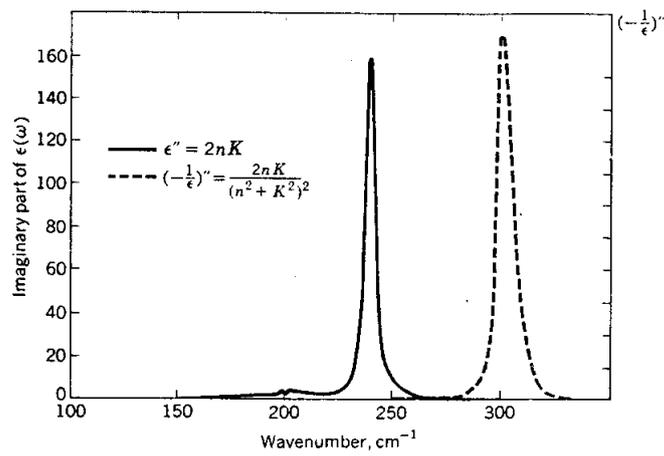
รูปที่ 6.2 ดัชนีการหักเหของ Cds



รูปที่ 6.3 สัมประสิทธิ์เอ็กทิงชันของ Cds



รูปที่ 6.4 ส่วนจริงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ของ *Cds*



รูปที่ 6.5 ส่วนจินตภาพของค่าคงที่ ไดอิเล็กทริก และฟังก์ชัน $(-1/\epsilon)'' = 2nk(n^2 + k^2)^2$ เป็นฟังก์ชันของความถี่ ของ *Cds*

ตัวอย่าง 6.2 จงคำนวณความถี่ ซึ่งพจน์จินตภาพของ σ มีค่ามาก ในทองแดง กำหนดให้ ความนำ
 จำเพาะของทองแดงที่ความถี่ เท่ากับศูนย์ มีค่าเท่ากับ $6 \times 10^7 \text{ /ohm} \cdot \text{m}$ ทองแดง
 มีอิเล็กตรอนอิสระสองตัวต่อหนึ่งอะตอม

วิธีทำ

$$N = \frac{\text{อะตอม}}{\text{ปริมาตร}}$$

$$= \frac{(\text{มวล/ปริมาตร})(\text{อะตอม})}{(\text{มวล/ปริมาตร})(\text{โมล})}$$

$$= \frac{(\text{ความหนาแน่น})(\text{เลขอะโวกาโดร})}{(\text{น้ำหนักอะตอม})}$$

$$= \left(\frac{5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3}{60 \times 10^{-3} \text{ kg}} \right) (6 \times 10^{23})$$

$$= 5 \times 10^{28} / \text{m}^3$$

ทำให้ได้

$$\gamma = \frac{Nfg^2}{\sigma m} = \frac{5 \times 10^{28} / \text{m}^3 \cdot 2 \cdot 1.6 \times 10^{-19} \text{ coul}^2}{(6 \times 10^7 \text{ /ohm} \cdot \text{m})(9 \times 10^{-31} \text{ kg})}$$

$$= 5 \times 10^{13} / \text{sec}$$

พจน์จินตภาพมีค่ามากในช่วงอินฟราเรด

ตัวอย่าง 6.3 ผลึกอัลคาไลแฮไลด์ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก $\epsilon(0) = 5.9$ ค่าคงที่ ไดอิเล็กทริก ใกล้เคียง
 อินฟราเรด $\epsilon(\infty) = 2.25$ การสะท้อนของผลึกเป็นศูนย์ที่ความยาวคลื่น $30.6 \mu\text{m}$
 จงคำนวณความถี่ของโฟนอนทั้งตามยาวและตามขวาง ที่ $\vec{k} = 0$

วิธีทำ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

$$\epsilon(\omega) = A \left(1 + \frac{B}{\omega_T^2 - \omega^2} \right)$$

เมื่อ ω_T เป็นความถี่ตามขวางของโฟนอน เนื่องจาก $\epsilon(\infty) = 2.25$

ดังนั้น A จะต้องมีค่าเท่ากับ 2.25 เนื่องจาก $\epsilon(0) = 5.9$ ดังนั้น

$$2.25 \left(1 + \frac{B}{\omega_T^2} \right) = 5.9$$

$$B = 1.62 \times \omega_T^2$$

การสะท้อนเป็นศูนย์ที่ความถี่

$$\omega_0 = 2\pi c / \lambda_0 = 6.15 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad \text{เมื่อ} \quad \epsilon(\omega_0) = 1$$

ดังนั้น

$$2.25 \left(1 + \frac{B}{\omega_T^2 - \omega_0^2} \right) = 1$$

จะได้ว่า

$$\omega_T = 0.505\omega_0 = 3.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

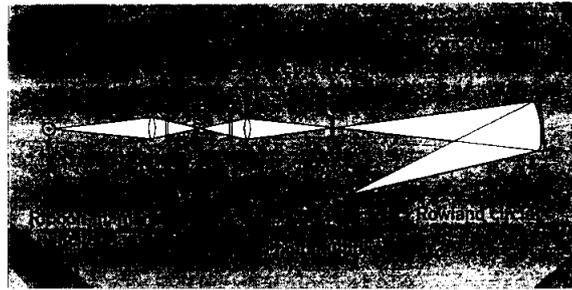
ความถี่ของโฟนอนตามยาว หาได้จาก

$$\begin{aligned} \omega_L &= \sqrt{\frac{5.9}{2.25}} \times 3.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \\ &= 5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

6.3 เอ็กซิตอน (Excitons)

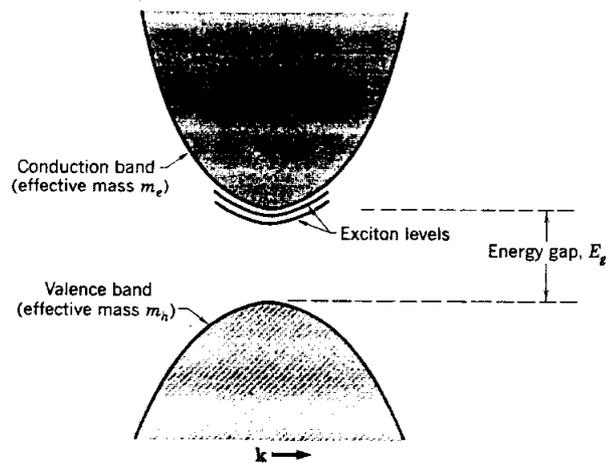
เส้นสเปกตรัมจากการสะท้อนและการดูดกลืน จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของแถบพลังงาน ซึ่งจะดูดกลืนโฟตอน ทำให้เกิดการสร้างเอ็กซิตอน ทั้งจากขบวนการโดยตรง หรือโดยอ้อม อิเล็กตรอนและโฮล จะถูกดึงดูดติดกันด้วยแรงดึงดูดเหมือนกับที่อิเล็กตรอนดึงดูดกับ

โปรตอน อิเล็กตรอนและโฮลที่ติดกัน เรียกว่า เอ็กซิตอน ดังแสดงในรูปที่ 6.6 เอ็กซิตอนสามารถเคลื่อนที่ไปมาภายในผลึก ถ่ายเทพลังงานตามทางเดิน เอ็กซิตอนเป็นกลางทางไฟฟ้า เอ็กซิตอนเกิดขึ้นในผลึกฉนวนเกือบทุกชนิด ถึงแม้ว่า เอ็กซิตอนบางชนิดจะไม่เสถียร โดยการแตกตัวเป็นอิเล็กตรอนอิสระและโฮล

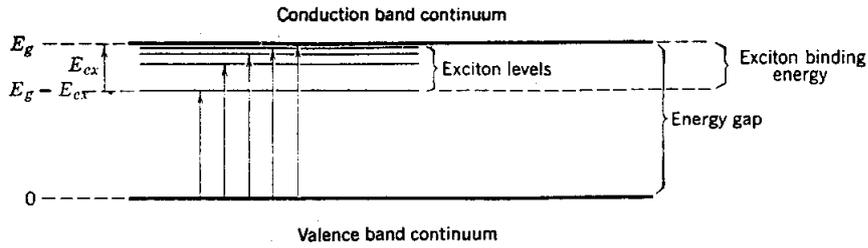


รูปที่ 6.6 เอ็กซิตอน คือ คู่อิเล็กตรอน-โฮล เคลื่อนที่ไปมาภายในผลึก

พลังงานยึดเหนี่ยวของเอ็กซิตอน แสดงในตารางที่ 6.1 เอ็กซิตอนเกิดขึ้นจากการดูดกลืนโฟตอนที่จุดวิกฤต เมื่อ $\nabla_k \mathcal{E}_v = \nabla_k \mathcal{E}_c$ ความเร็วกลุ่มของอิเล็กตรอนและโฮลมีค่าเท่ากัน และอนุภาคทั้งสองจะรวมตัวกันด้วยแรงดึงดูดคูลอมบ์ การเคลื่อนที่ซึ่งทำให้เกิดเอ็กซิตอนต่ำกว่าช่องว่างพลังงาน แสดงในรูปที่ 6.7 และ 6.8



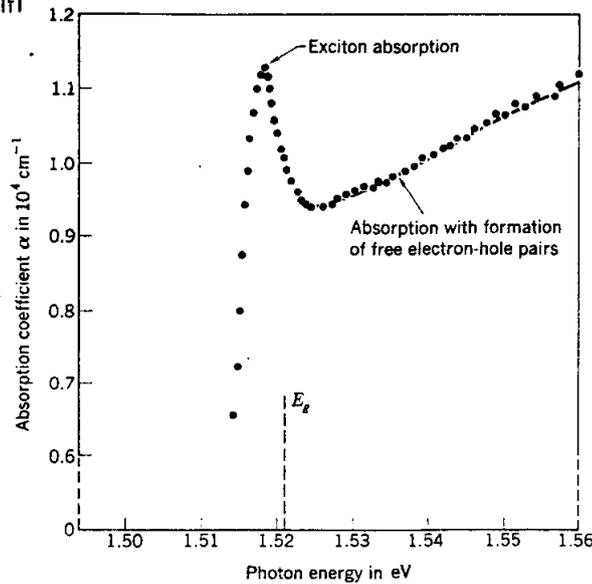
รูปที่ 6.7 ระดับเอ็กซิตอน ซึ่งสัมพันธ์กับขอบของแถบนำ



รูปที่ 6.8 ระดับพลังงานของเอ็กไซตอน

การวัดพลังงานยึดเหนี่ยวของเอ็กไซตอน ทำได้ 3 วิธี คือ

1. ในการเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ โดยอาศัยความแตกต่างระหว่างพลังงานที่ต้องการในการสร้างเอ็กไซตอนและพลังงานที่ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระ และโฮลอิสระ ดังรูปที่ 6.9
2. จากการรวมตัวของแสง โดยการเปรียบเทียบพลังงานของการรวมตัวของอิเล็กตรอน และโฮลอิสระกับพลังงานที่ได้จากเส้นพลังงานของเอ็กไซตอน
3. โดยการไอออไนซ์เอ็กไซตอนด้วยแสง ทำให้เกิดพาหะอิสระการทดลองทำได้ยาก ต้องการเอ็กไซตอนจำนวนมาก

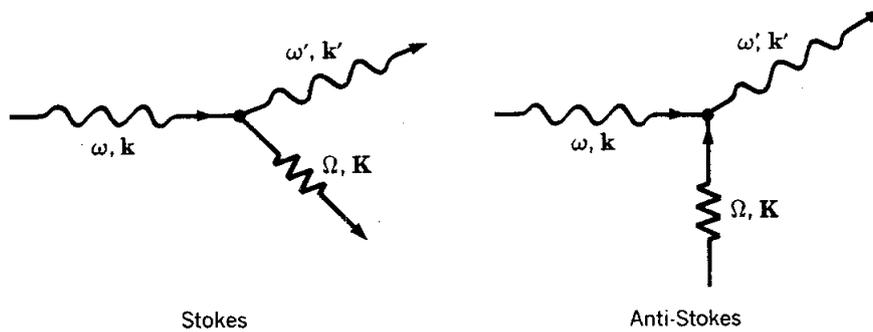


รูปที่ 6.9 ผลของระดับเอ็กไซตอน ที่มีต่อการดูดกลืนแสง ของสารกึ่งตัวนำแกลเลียมอาร์เซไนด์

เอ็กซิตอน มีหลายชนิด เช่น เอ็กซิตอนเฟรนเกิล (Frenkel Excitons) ซึ่งเป็นสภาวะกระตุ้นของอะตอมเดี่ยว แต่สามารถเคลื่อนที่จากที่หนึ่งไปยังอีกที่หนึ่งภายในผลึก มีแรงยึดเหนี่ยวสูง นอกจากนี้ยังมีเอ็กซิตอนที่มีแรงยึดเหนี่ยวต่ำ เป็นคู่อิเล็กตรอนในแถบนำและโฮลในแถบวาเลนซ์ ยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงคูลอมบ์

6.4 การกระเจิงรามาน (Raman scattering)

การกระเจิงรามานประกอบด้วยโฟตอนสองตัว ตัวหนึ่งเข้า อีกตัวหนึ่งออก โฟตอนจะชนแบบอินอีลาสติกกับผลึก ซึ่งทำให้เกิดหรือลดจำนวนโฟนอน หรือแมกนอน ดังรูปที่ 6.10 ขบวนการจะเหมือนกับการชนกันอย่างอินอีลาสติกของรังสีเอ็กซ์ หรือนิวตรอนกับผลึก



รูปที่ 6.10 การกระเจิงรามานของโฟตอน ทำให้โฟนอนถูกส่งออกมา หรือถูกดูดกลืน

กฎการเลือกปรากฏการณ์รามาน ลำดับที่หนึ่ง คือ

$$\begin{aligned} \omega &= \omega' \pm \Omega \\ \vec{k} &= \vec{k}' \pm \vec{k} \end{aligned}$$

เมื่อ ω, \vec{k} เป็นโฟตอนตกกระทบ

ω', \vec{k}' เป็นโฟตอนตกสะท้อน

Ω, \vec{k} เป็นโฟนอนที่ถูกสร้างขึ้นหรือถูกทำลายจากขบวนการ

สำหรับปรากฏการณ์รามานลำดับสอง โฟนอนสองตัวจะเกี่ยวกับการชนอย่างอินอีลาสติกของโฟตอนสมมติว่าสามารถเขียนสภาพมีขีดได้ ในรูปอนุกรมยกกำลังของขนาดของโฟนอน U

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 U + \alpha_2 U^2 + \dots$$

ถ้า $U(t) = U_0 \cos \Omega t$ และสนามไฟฟ้าตกกระทบคือ $E(t) = E_0 \cos \omega t$ ดังนั้นโมเมนต์ไดโพลเหนี่ยวนำจะมีองค์ประกอบ

$$\alpha_1 E_0 U_0 \cos \omega t \cos \Omega t = \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 U_0 [\cos(\omega + \Omega)t + \cos(\omega - \Omega)t]$$

ดังนั้น โฟตอนที่ความถี่ $\omega + \Omega$ และ $\omega - \Omega$ จะถูกส่งออกมา ตามด้วยการดูดกลืน หรือส่งโฟนอนความถี่ Ω

โฟตอนที่ $\omega - \Omega$ เรียกว่า เส้นสโตก (Stoke line) และที่ $\omega + \Omega$ เรียกว่า เส้นแอนตี้สโตก (anti-Stoke line) ความเข้มของเส้นสโตก จะเกี่ยวข้องกับสมาชิกของเมทริกซ์ของการสร้างโฟนอน ซึ่งจะปรับตัวสำหรับฮาร์มอนิกออสซิลเลเตอร์

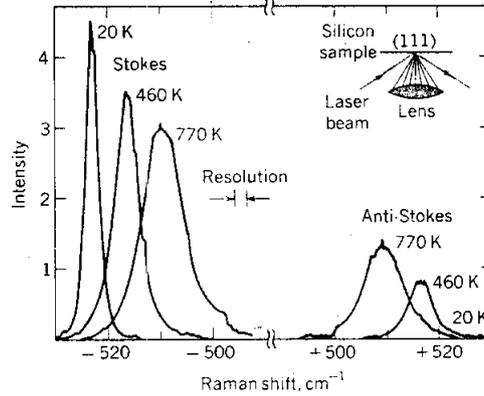
$$\begin{aligned} I(\omega - \Omega) &\propto | \langle n_k + 1 | U | n_k \rangle |^2 \\ &\propto n_k \end{aligned}$$

ถ้าจำนวนประชากรของโฟนอนอยู่ในภาวะสมดุลที่อุณหภูมิ T อัตราส่วนความเข้มของเส้นทั้งสอง คือ

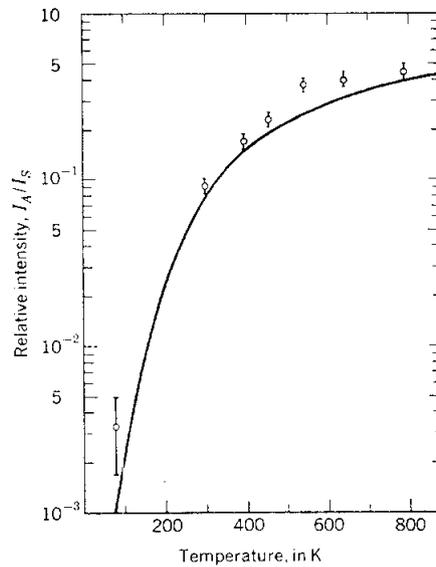
$$\frac{I(\omega + \Omega)}{I(\omega - \Omega)} = \frac{\langle n_k \rangle}{\langle n_k \rangle + 1} = e^{-\hbar\Omega/k_B T}$$

เมื่อ $\langle n_k \rangle$ ได้จากฟังก์ชันการกระจายของพลังค์ $1/(e^{\hbar\Omega/k_B T} - 1)$ จะพบว่าความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นแอนตี้สโตกเป็นศูนย์ เมื่อ $T \rightarrow 0$ เพราะว่าไม่มีโฟนอนที่จะถูกทำลาย

การทดลองของโฟนอน $\vec{k} = 0$ ในซิลิคอนแสดงในรูปที่ 6.11 และ รูปที่ 6.12 ซิลิคอนมีอะตอมเหมือนกันสองอะตอมในไพรมิตีฟเซลล์ และไม่มีโมเมนต์ไดโพลเกี่ยวข้องกับไพรมิตีฟเซลล์ เมื่อไม่มีการแยกตัวของ โฟนอน แต่ $\alpha_1 U$ ไม่เท่ากับศูนย์ในซิลิคอนที่ $\vec{k} = 0$ ดังนั้น เราจึงสามารถสังเกตเห็นการกระเจิงรามานลำดับที่หนึ่งของแสง



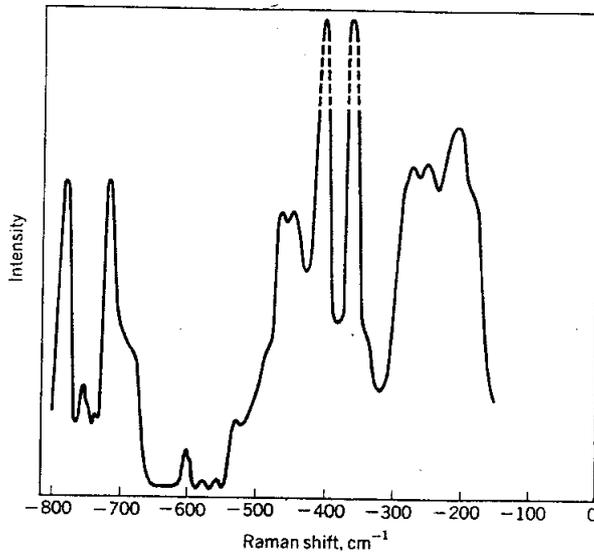
รูปที่ 6.11 สเปกตรัมของปรากฏการณ์รามาน ลำดับที่หนึ่ง ในซิลิคอน



รูปที่ 6.12 ความเข้มของอัตราส่วนเส้นแอนตี้สโต๊ก และเส้นสโต๊ก เป็นฟังก์ชัน ของอุณหภูมิ

ปรากฏการณ์รามานลำดับที่สอง ได้มาจากพจน์ $\alpha_2 U^2$ การกระเจิงของแสงลำดับที่สองนี้จะให้โฟนอนสองตัว หรือคู่คูกลิ้นโฟนอนสองตัว หรือสร้างโฟนอนหนึ่งตัวและทำลายโฟนอนอีกหนึ่งตัว โฟนอนทั้งสองตัวอาจจะมีค่าต่างกันก็ได้ การกระจายความเข้มในเส้นสเปกตรัม จะยุ่ง

ยากซับซ้อนมาก ถ้ามีอะตอมหลายตัวในโพรมิททิฟเซลล์ การจัดโดยใช้แกเลียมฟอสไฟด์ (GaP) แสดงในรูปที่ 6.13



รูปที่ 6.13 สเปกตรัมรามานใน GaP ที่ 20 K พีกสูงสุดสองอันเป็นลำดับหนึ่ง นอกนั้นเป็นลำดับสอง

กฎการเลือกของปรากฏการณ์รามานลำดับที่สองคือ

$$\begin{aligned}\omega &= \omega' \pm \Omega \pm \Omega' \\ \vec{k} &= \vec{k} \pm k \pm k' + \vec{G}\end{aligned}$$

\vec{G} เป็นเวกเตอร์แลตทิซรีซิฟโปรคอล

ตัวอย่าง 6.4 ความสัมพันธ์คิสเพอชันของโฟนอนสามารถกระจายอนุกรมของ $\vec{k} = 0$ จงกระจายถึงพจน์กำลังสอง และจงคำนวณรูปร่างของสเปกตรัมจากการกระเจิงรามาน (Raman Scattering) โดยโฟนอน 2 ตัว ในช่วง $\vec{k} = 0$

วิธีทำ กระจายพลังงานของโฟนอน ที่ $\vec{k} = 0$ จะได้

$$\begin{aligned}\omega_L &= \omega_L(0) + A_L |k|^2 \\ \omega_T &= \omega_T(0) + A_T |k|^2\end{aligned}$$

จากการอนุรักษ์ของ \vec{k} และสามารถละทิ้งตัว k ของแสงได้ จะเกิดขบวนการโฟนอนสองตัว

$$\pm k_1 \pm k_2 = 0$$

เครื่องหมายบวก เป็นการสร้างโฟนอน

เครื่องหมายลบ เป็นการทำลายโฟนอน

พลังงานแลกเปลี่ยนในขบวนการ คือ

$$\Delta\omega = \mp \omega_1(0) \mp \omega_2(0) + (\mp A_1 \mp A_2) |k|^2$$

พิจารณากรณีที่ได้โฟนอนสองตัวออกมา และสมมติว่า $A_1 + A_2 > 0$

ความหนาแน่นของสเทท คือ

$$\begin{aligned}N_d \cdot d\omega &= \frac{4\pi^2 k^2}{8\pi^3} dk = \frac{1}{2\pi} k^2 \frac{dk}{d\omega} d\omega \\ &= \frac{1}{4\pi} \frac{1}{[A_1 + A_2]^{1/2}} [\Delta\omega - \omega_1(0) - \omega_2(0)]^{1/2} d\omega\end{aligned}$$

เมื่อ $\Delta\omega - \omega_1(0) - \omega_2(0) > 0$

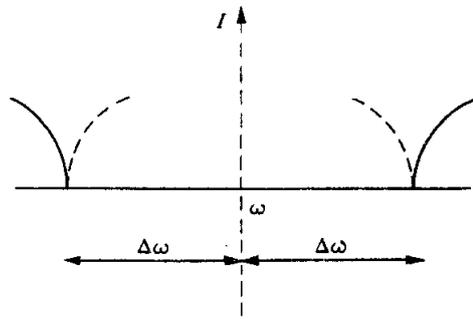
$N_d = 0$ เมื่อ $\Delta\omega - \omega_1(0) - \omega_2(0) < 0$

สำหรับกรณี $(A_1 + A_2) < 0$ จะได้ความหนาแน่นของสเปกตรัมคือ

$$N_d \cdot d\omega = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{[A_1 + A_2]^{1/2}} [\omega_1(0) + \omega_2(0) - \Delta\omega]^{1/2}$$

เมื่อ $\Delta\omega - \omega_1(0) - \omega_2(0) > 0$

$N_d d\omega = 0$ เมื่อ $\Delta\omega - \omega_1(0) - \omega_2(0) < 0$



รูปแสดงการกระจายแอมพลิจูดของโฟนอนสองตัวเส้นจุดไขว้ปลาเป็นกรณีที่ $A_1 + A_2 < 0$ และ เส้นทึบเป็นกรณีที่ $A_1 + A_2 > 0$

ตัวอย่างที่ 6.5 สารกึ่งตัวนำมีอิเล็กตรอนอิสระ N ตัว อยู่ ณ ตำแหน่งที่เห็นเซอร์มวลยังผล (effective mass tensor) มีองค์ประกอบ m_x, m_y และ m_z ให้สนามแม่เหล็ก \vec{B} แก่ผลึก จงคำนวณผลที่อิเล็กตรอนอิสระมีต่อเห็นเซอร์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

วิธีทำ สมการการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามไฟฟ้า $E \propto e^{-i\omega t}$ คือ

$$M \cdot \frac{d^2 \vec{s}}{dt^2} + \frac{e}{c} [\vec{v} \times \vec{B}] = -e\vec{E}$$

สมมติว่า $s \propto e^{-i\omega t}$ จะได้

$$\begin{aligned} -\omega^2 m_x s_x - \frac{i\omega e}{c} B \gamma s_y + \frac{i\omega e}{c} B \beta s_z &= -eE_x \\ -\omega^2 m_y s_y + \frac{i\omega e}{c} B \gamma s_x - \frac{i\omega e}{c} B \beta s_z &= -eE_y \\ -\omega^2 m_z s_z + \frac{i\omega e}{c} B \gamma s_y - \frac{i\omega e}{c} B \beta s_x &= -eE_z \end{aligned}$$

เมื่อ α, β และ γ เป็นทิสโคซายน์ของ \vec{B}

เพื่อความง่าย กำหนดให้ $\frac{eB}{m_i c} = \omega_{ci}$ จะได้

$$\begin{aligned} -\omega^2 s_x - i\omega \omega_{cx} \gamma s_y + i\omega \omega_{cz} \beta s_z &= -\frac{eE_x}{M_x} \\ i\omega \omega_{cx} \gamma s_x - \omega^2 s_y - i\omega \omega_{cy} \alpha s_z &= -\frac{eE_y}{m_y} \\ -i\omega \omega_{cx} \beta s_x + i\omega \omega_{cy} \alpha - \omega^2 s_z &= -\frac{eE_z}{m_z} \end{aligned}$$

แก้สมการบนนี้ จะได้ s เป็นฟังก์ชันของ E ผลของ $\Delta \epsilon$ ที่มีต่อเห็นเซอร์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก คือ

$$\Delta \vec{\epsilon} \cdot \vec{E} = -4\pi N e s$$

หาคิเทอร์มิแนนท์ของสมการบน

$$\omega^3 \begin{vmatrix} -\omega & -i\omega_{cx}\gamma & i\omega_{cx}\beta \\ i\omega_{cy}\gamma & -\omega & -i\omega_{cy}\alpha \\ -i\omega_{cx}\beta & i\omega_{cx}\alpha & -\omega \end{vmatrix} = -\omega^4 [\omega^2 - \omega_c^2]$$

ซึ่ง ω_c มีค่าดังนี้

$$\omega_c^2 = \alpha^2 \omega_{cy} + \beta^2 \omega_{cx} + \gamma^2 \omega_{cx} \omega_{cy}$$

เป็นความถี่เรโซแนนซ์ไซโครตรอน

หาค่าประกอบของ $\Delta\epsilon$ จะได้

$$\Delta\epsilon_{xx} = -\frac{4\pi Ne^2}{m_x} \frac{\left(1 - \frac{\omega_{cx}\omega_{cy}}{\omega^2} \alpha^2\right)}{\omega^2 - \omega_c^2}$$

$$\Delta\epsilon_{xy}^* = \Delta\epsilon_{yx} = -\frac{4\pi Ne^2}{m_x} \frac{\left(\frac{i\omega_{cy}}{\omega} - \frac{\omega_{cy}\omega_{cx}}{\omega^2} \alpha\beta\right)}{\omega^2 - \omega_c^2}$$

องค์ประกอบอื่นๆ ของ $\Delta\epsilon$ ก็สามารถหาได้เช่นเดียวกัน

ตัวอย่าง 6.6 การหมุนฟาราเดย์ (Faraday rotation) ของสารรูปลูกบาศก์ เป็นชนิดไอโซทรอปิก เมื่อสนามแม่เหล็กมีค่าน้อย จึงหาผลที่มีต่อการหมุนฟาราเดย์ โดยใช้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจากตัวอย่างที่ 6.5 ของสารรูปลูกบาศก์ ซึ่งมีอิเล็กตรอนอยู่นอก $\vec{k} = 0$ (เช่น ยรมันเนียม และซิลิคอน ชนิดเอ็น)

วิธีทำ จากตัวอย่างที่ผ่านมา

$$\Delta\varepsilon_{xx} = \frac{-4\pi N_i e^2}{m_x \omega^2}$$

$$\Delta\varepsilon_{xy} = i \frac{4\pi N_i e^3 B}{\omega^3 c} \frac{1}{m_x m_y} \gamma$$

เมื่อ N_i เป็นจำนวนอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถเขียนในรูปเท็นเซอร์

$$\Delta\varepsilon = \frac{4\pi N e^2}{\omega^2} \left[-\frac{1}{m} + \frac{ieB}{c} \frac{1}{m} \left(\frac{1}{m} \cdot \vec{e} \cdot \vec{B} \right) \right]$$

เมื่อ \vec{e} เป็นเท็นเซอร์ไม่สมมาตร อันดับที่ 3

$e_{ijk} = 0$ ถ้าดัชนีมีค่าเท่ากันสองตัว

$e_{ijk} = \pm 1$ ถ้าดัชนีต่างกันทั้งสามตัว ขึ้นกับพาริตี

ให้ B ตามแนว $[001]$ จะได้

$$\Delta\varepsilon_{xx} = \frac{-4\pi N e^2}{3\omega^2} \left(\frac{1}{m_x} + \frac{1}{m_y} + \frac{1}{m_z} \right) = \Delta\varepsilon(B=0)$$

$$\Delta\varepsilon_{xy} = -\Delta\varepsilon_{yx} = \frac{4\pi N e^3 B}{\omega^3 c} \frac{i}{3} \left(\frac{1}{m_x m_y} + \frac{1}{m_y m_z} + \frac{1}{m_z m_x} \right)$$

$$\Delta\varepsilon_{xz} = \Delta\varepsilon_{yz} = 0$$

ซึ่งเหมือนกับกรณีเท็นเซอร์ค่าคงที่ ไดอิเล็กทริกที่มีมวลเท่ากัน โดยในที่นี้เราใช้มวลยังผล

$$\frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_x} + \frac{1}{m_y} + \frac{1}{m_z} \right)$$

แทน m^* ด้วย μ โดยที่

$$\frac{1}{\mu^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_x m_y} + \frac{1}{m_y m_z} + \frac{1}{m_z m_x} \right)$$

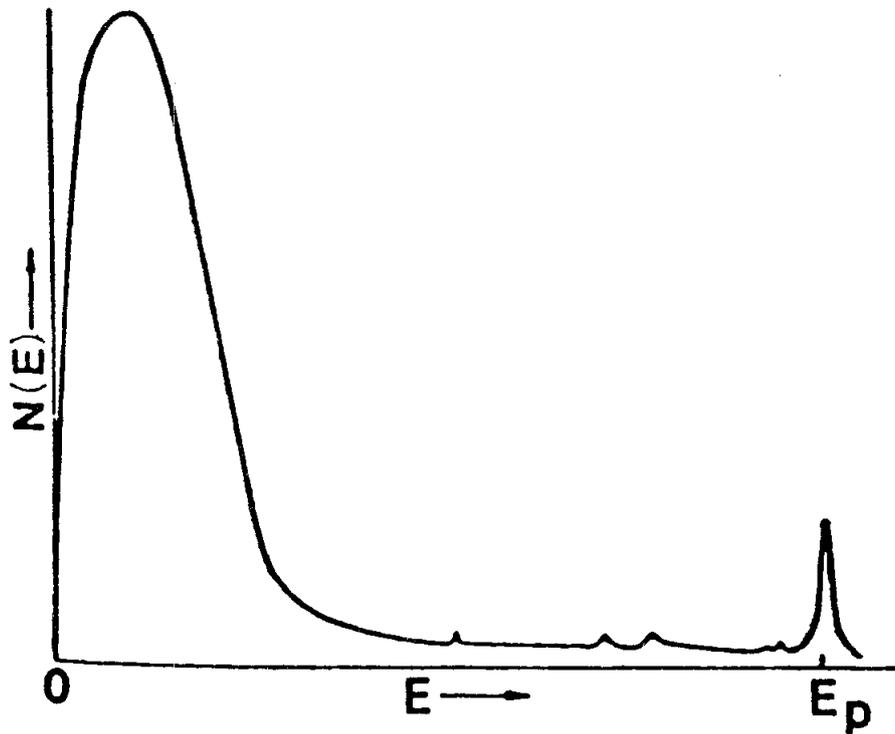
การหมุนฟาราเดย์ คือ

$$\theta = \frac{2\pi N B d e^3}{\omega^2 n c^2 \mu^2}$$

6.5 สเปกโทรสโคปีของอิเล็กตรอน

การกระเจิงของอิเล็กตรอนจากของแข็งเป็นเครื่องมือที่สำคัญในการศึกษาโครงสร้างของของแข็ง การกระจายของจำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกส่งออกมา และพลังงานของอิเล็กตรอนแสดงในรูปที่ 6.14 แบ่งกราฟเป็น 3 บริเวณ

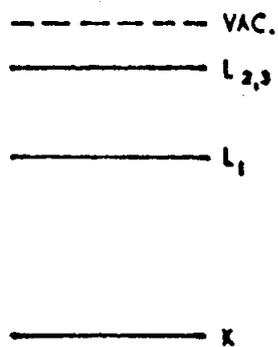
1. พีกที่พลังงานตกกระทบ E_p เป็นพีกอีลาสติก ได้มาจากอิเล็กตรอนที่สะท้อนออกมา โดยเกือบจะไม่สูญเสียพลังงาน หรือสูญเสียพลังงานเพียงเล็กน้อย ประมาณ 1 eV เท่านั้น
2. พีกที่อยู่ตรงกลาง เกิดจากการส่งโอเจอิเล็กตรอน (Auger electron) ออกมา เป็นพลังงานที่สูญเสียเนื่องจากการกระตุ้นของอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์
3. พีกใหญ่ใกล้ $E = 0$ เป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดจากการชนกัน อ่าอินอีลาสติก ระหว่างอิเล็กตรอนที่ตกกระทบกับอิเล็กตรอนที่ยึดติดกับของแข็ง



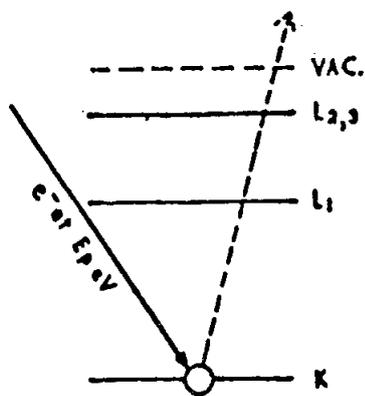
รูปที่ 6.14 การกระจายของอิเล็กตรอนที่สะท้อนออกมาเป็นฟังก์ชันของพลังงาน

6.6 ไอเจอิเล็กตรอน

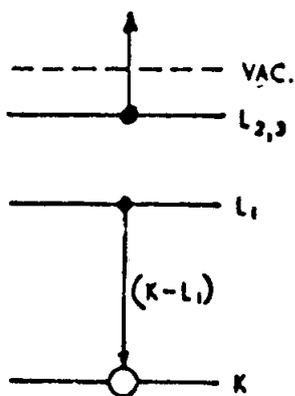
สเปกโตรสโคปีของไอเจอิเล็กตรอน (AES) เป็นวิธีการที่สะดวกที่สุดในการหาองค์ประกอบทางเคมีของพื้นผิว สามารถที่จะแยกแยะชนิดของอะตอมต่างๆ ขบวนการไอเจ แสดงในรูปที่ 6.15 อิเล็กตรอนตกกระทบชนกับอิเล็กตรอนชั้นใน ทำให้อิเล็กตรอนชั้นในหลุดออกมา เกิดเป็นโฮลชั้นอิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับสูงกว่าเช่น ในแถบวาเลนซ์ จะเข้าแทนที่โฮล และอิเล็กตรอนตัวอื่น ถูกส่งออกมาจากแถบวาเลนซ์เข้าสู่สุญญากาศ อิเล็กตรอนตัวนี้มีชื่อเรียกว่า ไอเจอิเล็กตรอน



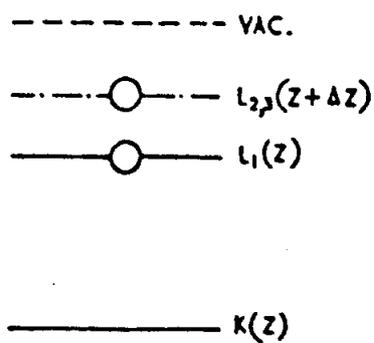
a) อะตอมที่มีเลขอะตอม Z



b) การทำให้อิเล็กตรอนระดับในสุด หลุดออกมา



c) อิเล็กตรอนระดับสูงกว่าเข้าไปแทนที่



d) อิเล็กตรอนอีกตัวหลุดออกมาเป็น ไอเจอิเล็กตรอน

รูปที่ 6.15 ขบวนการไอเจ KLL

พลังงานจลน์ E ของไอเจิลีكتروนที่ได้จากการทรานซิชัน wxy คือ

$$E_{wxy} = E_w(z) - E_x(z) - E_y(z+k) - \phi_A$$

เมื่อ

E_w, E_x, E_y เป็นพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่ระดับ w, x และ y ตามลำดับ

z เป็นเลขอะตอม

$k=1$ สำหรับประจุบวกที่เกินมา ค่าจากการทดลองจาก $1/2$ ถึง $3/4$

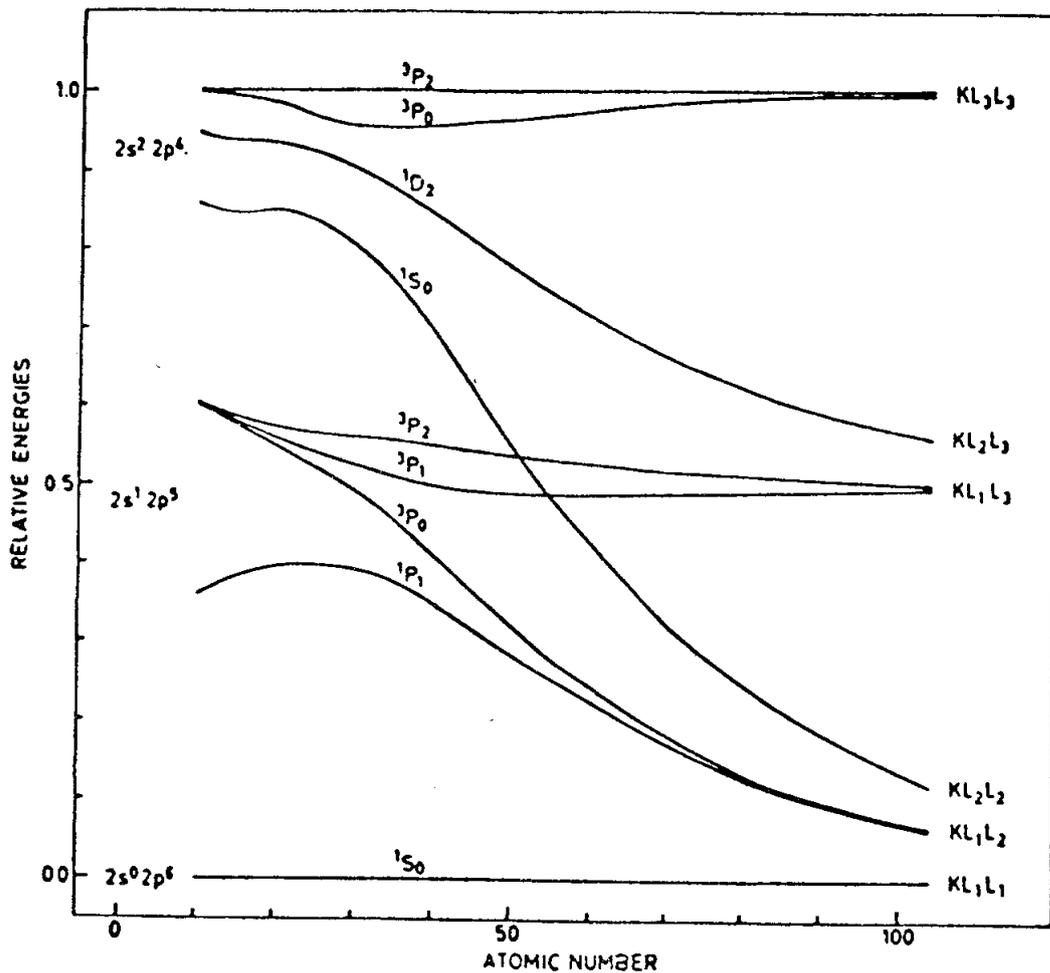
ϕ_A เป็นค่าเวิร์กฟังก์ชัน

การทรานซิชันพิเศษอันหนึ่งของโอเจ เรียกว่า การทรานซิชันคอสเตอร์โครนิก (Coster-Kronig transition) เป็นการทรานซิชัน ซึ่งช่องว่าง (โฮล) และอิเล็กตรอนที่เข้ามาแทนที่โฮลนี้ อยู่ในชั้น ซึ่งมีเลขควอนตัมหลักเดียวกัน เช่น การทรานซิชันคอสเตอร์โครนิก $L_1L_{23}M_{45}$ เป็นต้น

โอกาสในการเกิดการทรานซิชันโอเจ คือ

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \iint \chi_f^*(\vec{r}) \psi_f^*(\vec{r}_2) \frac{e}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_i(\vec{r}_1) \psi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right|^2$$

เมื่อ χ_i และ ψ_i เป็นฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทั้งสองตัวที่ออร์บิทัล χ_f และ ψ_f เป็นฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่เข้ามาแทนที่ และที่เคลื่อนที่ออกเป็นอิสระ (ไอเจิลีكتروน)



รูปที่ 6.16 ตำแหน่งของเส้นในการทรานซิชัน KLL โอเจ

6.7 สเปคโตรสโคปี การสูญเสียพลังงานของอิเล็กตรอน (Electron energy loss spectroscopy)

EELS

เมื่ออิเล็กตรอนพลังงาน E_p พุ่งเข้าชนสาร จะสูญเสียพลังงาน E_L ทำให้ได้อิเล็กตรอนทุติยภูมิ พลังงาน $E_p - E_L$ อิเล็กตรอนชนกับสารตัวอย่างแบบการกระตุ้นเดี่ยวหรือการกระตุ้นหลายๆ ครั้ง ซึ่งจะขึ้นกับโครงสร้างของสาร ทำให้สามารถศึกษาสารตัวอย่างได้ การกระตุ้นเดี่ยว ประกอบด้วย อินเทอร์แบนด์ (interband) อินทราแบนด์ (intraband) และการไอออไรไนซ์ของ

อิเล็กตรอนชั้นใน ส่วนการกระตุ้นหลายครั้ง ประกอบด้วย การออสซิลเลทของวาเลนซ์อิเล็กตรอน พิกที่เกิดขึ้นในสเปกตรัมของ EEL มีดังนี้

1. การกระตุ้นอิเล็กตรอนชั้นใน
2. การกระตุ้นอิเล็กตรอนหนึ่งตัวในแถบวาเลนซ์
 - 2.1 อินเทอร์แบนด์
 - 2.2 อินทราแบนด์
3. การกระตุ้นอย่างสะสมของวาเลนซ์อิเล็กตรอน
 - 3.1 พลาสมอนที่ผิว
 - 3.2 พลาสมอนในเนื้อสาร
4. การกระตุ้นทำให้เกิดการสั่นที่ผิว

พิจารณาอิเล็กตรอนพุ่งเข้าชนสารตัวอย่างผ่านลงไปจากผิวลึก d ถ้าสารตัวอย่างมีฟังก์ชันไดอิเล็กทริก ϵ จะได้ จำนวนอิเล็กตรอนเป็นฟังก์ชันของพลังงานคือ

$$N(E) = dB(E_p, E) \operatorname{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon} \right) + s \operatorname{Im} \left(-\frac{1}{1+\epsilon} \right)$$

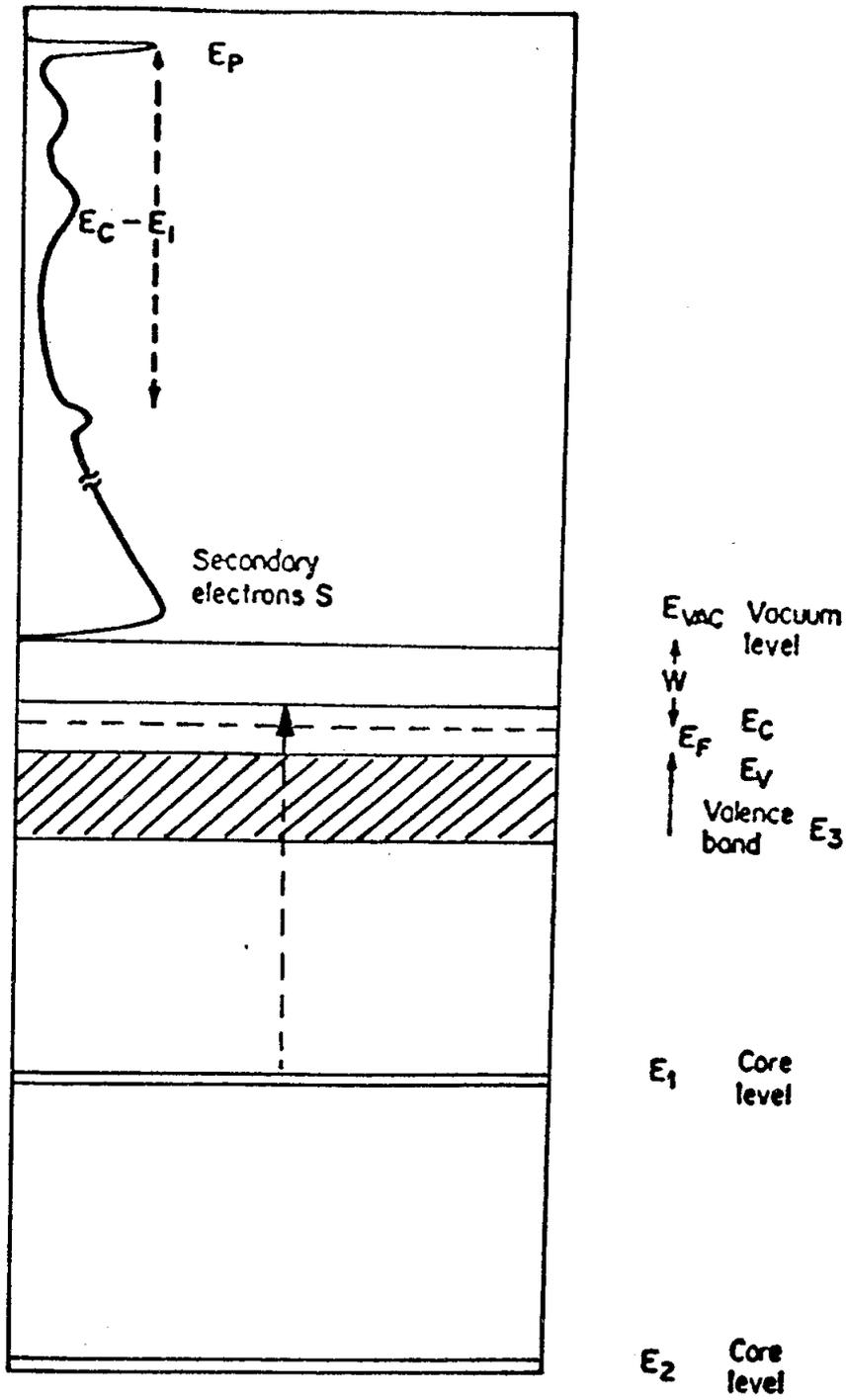
ถ้าอิเล็กตรอนมีพลังงานสูง ($> 100eV$)

$$B \cong \frac{1}{E_p} \ln \frac{E_0 E_p}{E^2}$$

และ

$$S \cong \frac{E_0^2}{E_p E}$$

เมื่อ E_0 เป็นพลังงานคงที่มีค่าประมาณ $\hbar^2/2ma_0^2$



รูปที่ 6.17 สเปคโตรสโคปี การสูญเสียพลังงานของอิเล็กตรอน

ในการทดลองเราวัดค่าความเข้ม

$$I = \frac{d^2 N(E)}{dE^2}$$

$$= -2\ell B \frac{d^2}{dE^2} \left[\text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon} \right) \right] - 2s \frac{d^2}{dE^2} \left[\text{Im} \left(-\frac{1}{14\varepsilon} \right) \right]$$

ℓ เป็นความลึกทะลุทะลวงเฉลี่ย ซึ่งเป็นฟังก์ชันของพลังงานที่ตกกระทบของอิเล็กตรอน (E_p)
ถ้าทราบค่า ε สามารถ คำนวณ I ได้ และเปรียบเทียบได้กับการทดลอง

6.8 การกระเจิงของอิเล็กตรอนแบบอินอีลาสติก

แฮมมิลโทเนียนของระบบ คือ

$$H = H_0 + \frac{P^2}{2m} + \sum_i \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}$$

เมื่อ H_0 เป็นแฮมมิลโทเนียนของสารตัวอย่างที่ยังไม่ถูกรบกวน (unperturbed sample)

$P^2/2m$ เป็นพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่ตกกระทบ

\vec{r} เป็นตำแหน่งของอิเล็กตรอน ที่ตกกระทบ

\vec{r}_i เป็นตำแหน่งของอิเล็กตรอนที่ i

ระบบที่ไม่ถูกรบกวน จะมีฟังก์ชันไอเกนในรูป

$$|\lambda, k\rangle = \phi_\lambda(\lambda_1, \dots, \lambda_N) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

เมื่อ $\phi_\lambda(\lambda_1, \dots, \lambda_N)$ เป็นฟังก์ชันคลื่นของสารตัวอย่างในสภาวะที่มีพลังงาน E_λ

V เป็นปริมาตรของคลื่นระนาบอิเล็กตรอนที่ตกกระทบ

k_0 เป็นโมเมนตัมของอิเล็กตรอนก่อนชน

k เป็นโมเมนตัมของอิเล็กตรอนหลังชน

ถ้ามุมที่สะท้อนไปมีค่าน้อย

$$q = k_0(\theta^2 + \theta_E^2)$$

เมื่อ q เป็นโมเมนตัมที่เปลี่ยนไป

$$\theta_E = m\Delta E / \hbar^2 k_0^2$$

ΔE เป็นพลังงานที่สูญเสียไปของอิเล็กตรอนที่ตกกระทบ

อัตราการทรานซิชัน

เราใช้กฎของเฟอร์มี (Fermi's golden rule) คำนวณหาอัตราการทรานซิชันได้จาก
ทฤษฎีควอนตัม อาศัยทฤษฎีการรบกวนลำดับที่หนึ่ง โอกาสที่รบกวน H จะทำให้เกิดการทรานซิชัน
จากสภาวะเริ่มต้น $|i\rangle$ พลังงาน E_i ไปยังสภาวะสุดท้าย $|f\rangle$ พลังงาน E_f คือ

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|H|i\rangle|^2 \delta(E_f \pm \hbar\omega)$$

ภายในขบวนการสะท้อนแบบอินอีลาสติก อันตรกิริยาแฮมิลโทเนียน ชักนำให้เกิดการ
เคลื่อนที่จากสภาวะ $|\lambda, k_0\rangle$ ไปยังสภาวะ $|\lambda, k\rangle$ การทรานซิชันต่อหนึ่งหน่วยเวลา คือ

$$W(\omega, q) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \lambda, k \left| \sum_i \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right| \lambda_0, k_0 \rangle \right|^2$$

สามารถเขียนสมาชิกของเมทริกซ์ ได้เป็น

$$\begin{aligned} & \langle \lambda, k \left| \sum_i \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right| \lambda_0, k_0 \rangle \\ &= \frac{1}{V} \langle \lambda \left| \sum_i \int d^3r e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right| \lambda_0 \rangle \\ &= \frac{1}{V} \langle \lambda \left| \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \int d^3r e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_i)} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right| \lambda_0 \rangle \\ &= \frac{1}{V} \frac{4\pi e^2}{q^2} \langle \lambda \left| \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right| \lambda_0 \rangle \end{aligned}$$

$$W(\omega, q) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left[\frac{4\pi e^2}{q^2} \right]^2 \langle \lambda_0 \left| \frac{1}{V} \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right| \lambda \rangle \langle \lambda \left| \frac{1}{V} \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right| \lambda_0 \rangle \times \delta(E_{\lambda_0} - E_\lambda - \hbar\omega)$$

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt$$

$$\begin{aligned} W(\omega, q) &= \frac{1}{\hbar^2} \left[\frac{4\pi e^2}{q^2} \right]^2 \int dt e^{-i\omega t} \langle \lambda_0 \left| \frac{1}{V} \sum_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right| \lambda \rangle \times e^{i(E_{\lambda_0} - E_\lambda)t/\hbar} \langle \lambda \left| \frac{1}{V} \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right| \lambda_0 \rangle \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left[\frac{4\pi e^2}{q^2} \right]^2 \int dt e^{-i\omega t} \langle \lambda_0 \left| \frac{1}{V} \sum_i e^{iE_{\lambda_0}t/\hbar} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} e^{-iE_\lambda t/\hbar} \right| \lambda \rangle \langle \lambda \left| \frac{1}{V} \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right| \lambda_0 \rangle \end{aligned}$$

การทรานซ์ชันรวมทั้งหมด คัดสรรที่สุดท้ายทุกสเตร คือ

$$\begin{aligned}
W(\omega, q) &= \frac{1}{\hbar^2} \left[\frac{4\pi e^2}{q^2} \right]^2 \int dt e^{-i\omega t} \langle \lambda_0 \left| \frac{1}{V} \sum_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)} \right| \lambda \rangle \times \langle \lambda \left| \frac{1}{V} \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(0)} \right| \lambda_0 \rangle \\
&= \frac{1}{\hbar^2} \left[\frac{4\pi e^2}{q^2} \right]^2 \int dt e^{-i\omega t} \langle \lambda_0 \left| \frac{1}{V} \sum_{ij} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(0)} \right| \lambda_0 \rangle \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{4\pi e^2}{q^2} \right]^2 \frac{N}{V^2} S(\omega, q)
\end{aligned}$$

เมื่อ $s(\omega, q)$ เป็นแฟกเตอร์ โครงสร้างไดนามิก (dynamic structure factor)

$$S(\omega, q) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \int dt e^{-i\omega t} \langle \lambda_0 \left| \sum_{ij} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(0)} \right| \lambda_0 \rangle$$

อย่างไรก็ตาม ไม่จำเป็นต้องรู้ค่า s เพราะว่ามีความสัมพันธ์กับค่าที่ได้อิเล็กทริกตามยาว คือ

$$\begin{aligned}
S(\omega, q) &= \frac{q^2 V}{4\pi^2 e^2 N} \text{Im} \frac{-1}{\varepsilon} \\
&= \frac{q^2 V}{4\pi^2 e^2 N} \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}
\end{aligned}$$

ค่าคงที่ได้อิเล็กทริก

$$\varepsilon(\omega, q) = \varepsilon'(\omega, q) + i\varepsilon''(\omega, q)$$

เป็นฟังก์ชันของ ω และ q และแสดงถึงคุณสมบัติของแข็ง พจน์ $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ มีชื่อเรียกว่า ฟังก์ชันสูญเสียในปริมาตร (volume loss function) ดังนั้น จึงสามารถเขียนอัตราการทราฟฟิคชันได้เป็น

$$W(\omega, q) = \frac{8\pi e^2}{\hbar V q^2} \text{Im} \frac{-1}{\varepsilon}$$

ค่าการอสเซชันคิฟเฟอร์เรนเชี่ยลต่ออะตอม คือ

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{\hbar V}{(e\pi\alpha_0)^2 Nq^2} \text{Im} \frac{-1}{\varepsilon}$$

เมื่อ α_0 เป็นรัศมีโบร์ และให้ $|k_0| \cong |k|$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} &= \frac{\hbar}{(e\pi\alpha_0)^2 nk_0^2 (\theta_0^2 + \theta_E^2)} \text{Im} \frac{-1}{\varepsilon} \\ &= \frac{\hbar}{2(e\pi\alpha_0)^2 nmE (\theta_0^2 + \theta_E^2)} \text{Im} \frac{-1}{\varepsilon} \end{aligned}$$

เมื่อ n เป็นค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

E เป็นค่าพลังงานของลำอิเล็กตรอน

สรุปได้ว่า การอสเซชันชนิดคิฟเฟอร์เรนเชี่ยล จะสัมพันธ์กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ดังนี้

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \propto \text{Im} \left(\frac{-1}{1 + \varepsilon} \right)$$

6.9 ฟังก์ชันไดอิเล็กทริก (dielectric function)

การตอบสนองของของแข็งต่ออิเล็กตรอนหรือโฟตอน จะสามารถอธิบายโดยฟังก์ชันไดอิเล็กทริกตามยาว และตามขวาง ฟังก์ชันไดอิเล็กทริกตามขวางที่ได้จากการทดลองทางแสง จะแตกต่างจากฟังก์ชันไดอิเล็กทริกตามยาวที่ได้จาก EELS จะพิจารณาทั้งของอิเล็กตรอนอิสระ และอิเล็กตรอนที่ถูกยึดเหนี่ยวติดกับนิวเคลียส

อิเล็กตรอนอิสระ

ถ้าอิเล็กตรอนความหนาแน่น n เคลื่อนที่เป็นระยะทาง r เมื่อเทียบกับประจุบวก จะได้ค่าโพลาไรเซชัน คือ

$$P = ner$$

สมการการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนคือ

$$m\ddot{r} + \frac{m\dot{r}}{\tau} = eE$$

ผลเฉลย คือ

$$r = \frac{eE}{\omega^2 m + \frac{i\omega m}{\tau}}$$

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) ในเทอมของสนามไฟฟ้า (E) การขจัด (D) และโพลาไรเซชัน (P) คือ

$$D = E + 4\pi P = \epsilon E$$

ฟังก์ชัน ไดอิเล็กทริก ที่ความถี่ ω คือ

$$\epsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{E(\omega)} = 1 + 4\pi \frac{P(\omega)}{E(\omega)}$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned}\epsilon(\omega) &= 1 - \frac{4\pi ne^2}{m} \frac{1}{\left(\omega^2 + \frac{i\omega}{\tau}\right)} \\ &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 \left(1 - \frac{1}{i\omega\tau}\right)}\end{aligned}$$

เมื่อ ω_p เป็นความถี่พลาสมา

τ เป็นเวลารีแลก

$$\omega_p = \frac{4\pi n e^2}{m}$$

เนื่องจาก

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\omega\tau}\right)^2}$$
$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega\tau} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\omega\tau}\right)^2}$$

ความถี่ไอเกนของการสั่นของพลาสมาเป็นผลเฉลยของสมการ $\varepsilon(\omega) = 0$ จะได้ $\omega = \omega_1 + i\omega_2$

$$\omega_1 = \omega_p \left[1 - \frac{1}{(2\omega\tau)^2} \right]^{1/2}$$
$$\omega_2 = \frac{-1}{2\tau}$$

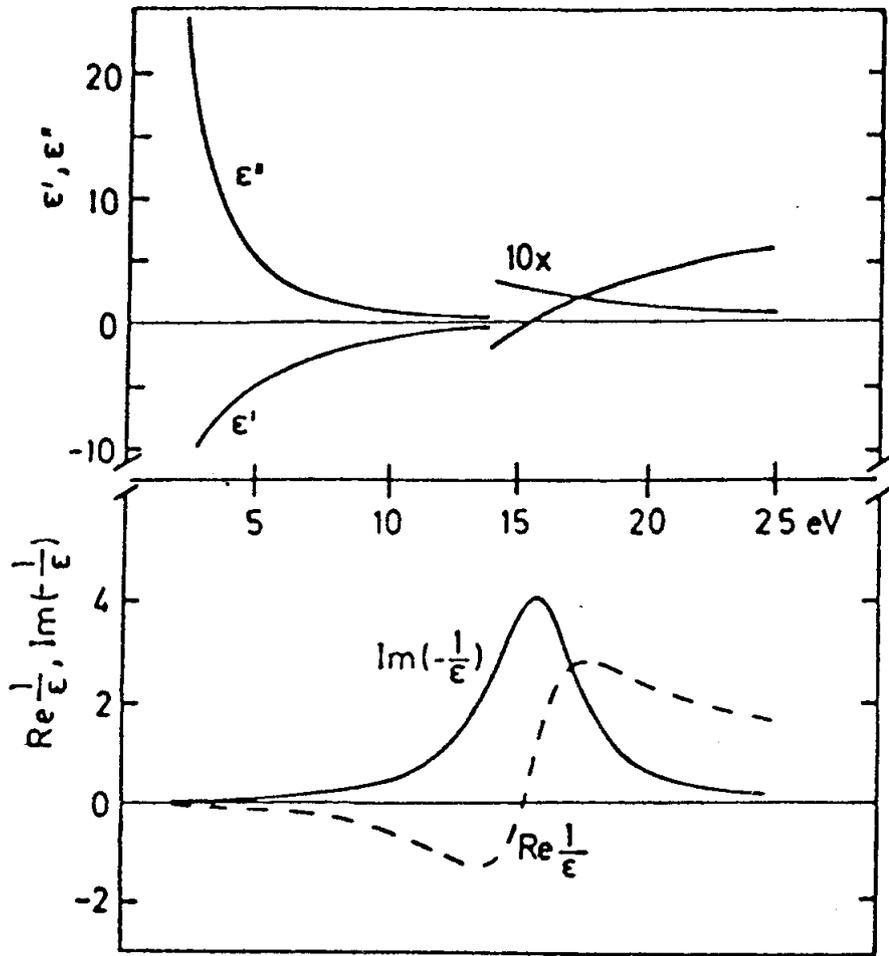
เมื่อ $\omega_p\tau \gg 1$, $\omega_1 = \omega_p$

การกระตุ้นของการออสซิลเลตของพลาสมา หาได้จากฟังก์ชันสูญเสีย

$$\text{Im}(-1/\varepsilon) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$$
$$= \frac{\omega_p^2 \omega / \tau}{(\omega^2 - \omega_p^2)^2 + (\omega/\tau)^2}$$

มีค่ามากที่สุด เมื่อ $1/\tau$ มีค่าน้อย ที่ ω_p โดยมีค่าเท่ากับ

$$\text{Im}(-1/\varepsilon) \Big|_{\max} = \omega_p \tau$$



รูปที่ 6.18 ฟังก์ชันการสูญเสียของอิเล็กตรอนอิสระ เมื่อ $\hbar\omega_p = 15 \text{ eV}$. และ $\hbar/\tau = 4 \text{ eV}$.

ฟังก์ชันไดอิเล็กทริก เมื่อ q มีค่าจำกัดหาได้เป็นครั้งแรกโดยลินด์ฮาร์ด (Lindhard) การรบกวนจากภายนอก H' ทำให้เกิดการทรานซิชันชนิดอินเทอร์แบนด์ และอิเล็กตรอนจะเปลี่ยนสถานะจาก

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{ไปเป็น} \quad E_{k+q} = \frac{\hbar^2 (k+q)^2}{2m}$$

โดยการส่งผ่านโมเมนตัม $\hbar q$ การรบกวนจะกระทำกับสเทต $|k\rangle = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$ ร่วมกับสเทตอื่น ทำให้ฟังก์ชันคลื่นเปลี่ยนเป็น

$$\psi_k(\vec{r}, t) = |k\rangle + b|k+q\rangle$$

ซึ่งสามารถคำนวณหาสัมประสิทธิ์ (b) ได้

$$b = \frac{\langle k+q|H'|k\rangle}{E_k - E_{k+q} + \hbar\omega + \frac{i\hbar}{\tau}}$$

ทำให้ได้ฟังก์ชันไดอิเล็กทริก

$$\varepsilon(\omega, q) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_k \frac{f_0(k+q) - f_0(k)}{E_{k+q} - E_k - \hbar\omega + \frac{i\hbar}{\tau}}$$

เมื่อ f_0 เป็นการกระจายเฟอร์มี-ดิแรก (Fermi-Dirac Distribution)

อิเล็กตรอนยึด

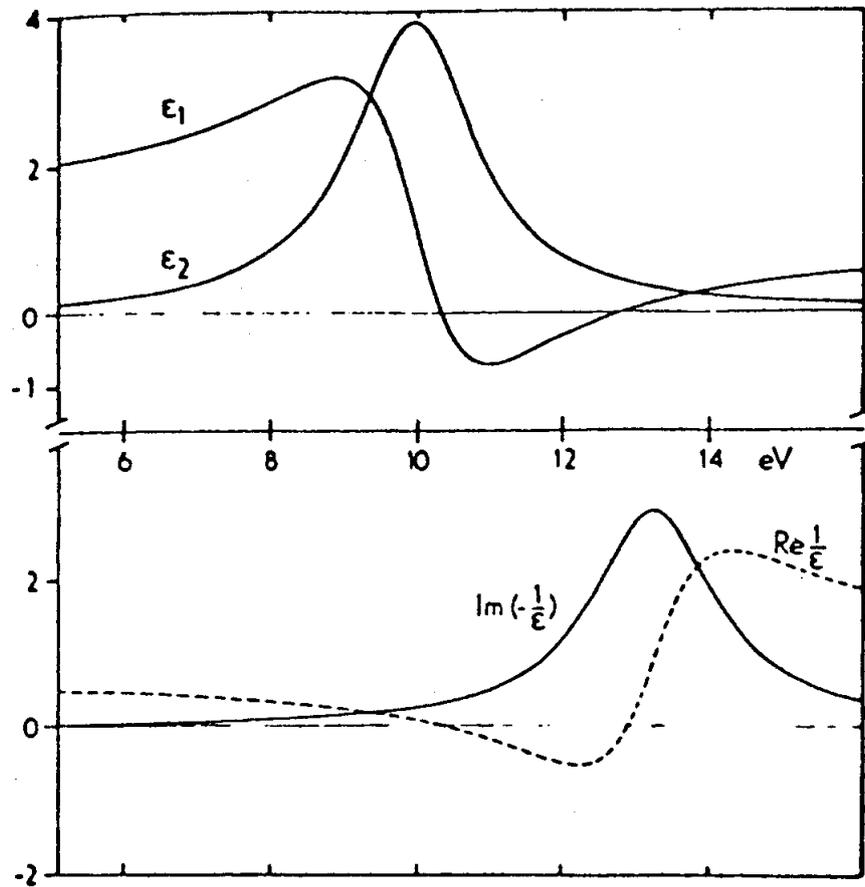
ถ้าสนามไฟฟ้า E กระทำกับอิเล็กตรอน ซึ่งถึงจุดด้วยความถี่ ω_n สมการการเคลื่อนที่คือ

$$m\ddot{r} + m\dot{r} + m\omega_n^2 r = eE$$

แก้สมการ โดยใช้วิธีการเดียวกันกับอิเล็กตรอนอิสระ จะได้

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi n_e e^2}{n} \frac{1}{\omega_n^2 - \omega^2 - \frac{i\omega}{\tau}}$$

เมื่อ n_e เป็นจำนวนอิเล็กตรอนต่อปริมาตร ฟังก์ชันการสูญเสียเมื่อ $\hbar\omega = 10 \text{ eV}$. และ $\hbar/\tau = 4 \text{ eV}$. แสดงในรูปที่ 6.19



รูปที่ 6.19 ฟังก์ชันการสูญเสียของอิเล็กตรอนยึด เมื่อ $\hbar\omega = 10 \text{ eV}$. และ $\hbar/\tau = 4 \text{ eV}$.

ถ้านอกจากอิเล็กตรอนอิสระ n_b ตัว ซึ่งมีความถี่ไอแกน ω_n จะได้ฟังก์ชันไดอิเล็กทริก
คือ

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_f + \chi_b$$

โดยที่

$$\chi_f = \frac{n_f e^2}{m} \frac{1}{\left(-\omega^2 - \frac{i\omega}{\tau}\right)}$$

และ

$$\chi_b = \frac{n_b e^2}{m} \frac{1}{\left(\omega_n^2 - \omega^2 - \frac{i\omega}{\tau}\right)}$$

6.10 การทรานซิชันชนิดอินเทอร์แบนด์

ศึกษาการชนกันของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับอิเล็กตรอนในผลึกและถ่ายเทพลังงานให้กับของแข็ง โดยการทรานซิชันชนิดอินเทอร์แบนด์ แฮมมิลโทเนียนรวม คือ

$$H = \frac{1}{2m} \left[\vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c} \right]^2 + V(\vec{r})$$

ดังนั้น ถ้าเราเขียน

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

จะได้

$$H' = \frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p}$$

ศักย์เวกเตอร์ \vec{A} คือ

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \hat{e} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + c.c$$

เมื่อ \hat{e} เป็นเวกเตอร์หนึ่งของโพลาไรเซชันในทิศของสนามไฟฟ้า
 $c.c$ เป็นสังยุคเชิงซ้อนของเทอมข้างหน้า

โอกาสในการทรานซิชันของอิเล็กตรอนจากสภาวะในแถบวาเลนซ์ ไปยังสภาวะในแถบนำ

คือ

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{eA_0}{mc} \right]^2 |\langle \psi_c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{e}\cdot\vec{P} | \psi_v \rangle|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega)$$

เมื่อ ψ_v และ ψ_c เป็นฟังก์ชันไอเกนชนิดบลิค ซึ่งมีความถี่พลังงาน E_v และ E_c ตามลำดับ อาศัยการประมาณค่าไดโพล จะได้

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{eA_0}{mc} \right]^2 |\hat{e}\cdot\vec{M}_{cv}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega)$$

โดยที่

$$\begin{aligned} \hat{e}\cdot\vec{M}_{cv}(k) &= \langle \psi_c | \hat{e}\cdot\vec{P} | \psi_v \rangle \\ &= e \int \psi_c^* (-i\hbar\nabla) \psi_v d\vec{r} \end{aligned}$$

จะต้องคิดทุกสภาวะ ดังนั้น

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{eA_0}{mc} \right]^2 \sum_{v,c} \int \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3} |\hat{e}\cdot\vec{M}_{cv}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega)$$

เมื่อการอินทิเกรตครอบคลุมตลอดโซนบริลลูอินที่หนึ่ง และตัวเลข 2 ได้มาจากสปิน

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก หาได้จาก

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' = \epsilon' + \frac{i4\pi\sigma}{\omega}$$

เมื่อ σ เป็นความนำจำเพาะ

ค่าดัชนีการหักเห

$$N = n + ix = \sqrt{\epsilon}$$

เมื่อ n เป็นค่าจริงของดัชนีการหักเห

x เป็นค่าดัชนีการลดทอน (attenuation index) หรือเรียกว่า สัมประสิทธิ์เอ็กทิงชัน (extinction coefficient)

ค่าคงที่ทางแสง n และ x เป็นค่าจริงและเป็นบวก

$$\epsilon' = n^2 - x^2 \quad \text{และ} \quad \epsilon'' = \frac{4\pi\sigma}{\omega} = 2nx$$

สัมประสิทธิ์การดูดกลืน α หาได้จาก

$$\alpha = \frac{2x\omega}{c} = \frac{\omega\epsilon''}{nc}$$

พลังงานเฉลี่ย U ในตัวกลาง คือ

$$U = \frac{n^2 A_0^2 \omega}{2\pi\epsilon^2}$$

สัมประสิทธิ์การดูดกลืน เป็นพลังงานที่ถูกดูดกลืนต่อหน่วยเวลา ในหนึ่งปริมาตร หาด้วยฟลักพลังงาน

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\hbar\omega W}{U(c/n)} \\ &= \frac{4\pi\epsilon^2}{ncm^2\omega} \sum_{v,c} \int \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3} |\hat{e} \cdot M_{cv}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \end{aligned}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3} |\hat{e} \cdot \vec{M}_{cv}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega)$$

ซึ่งสามารถหา ε' ได้ โดยใช้ความสัมพันธ์เคอร์เมอร์-โครนิก

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \sum_{v,c} \int \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{|\hat{e} \cdot \vec{M}_{cv}|^2}{(E_c - E_v)} \frac{1}{(E_c - E_v)^2 - \hbar^2 \omega^2}$$

ฟังก์ชัน ไดอิเล็กทริก ที่มี q จำกัด รวมทั้งผลจากโครงสร้างของแถบพลังงาน คือ

$$\varepsilon = 1 - \lim_{\Omega \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{\Omega q^2} \sum_{vck} \frac{f_0[E_c(k+q)] - f_0[E_v(k)]}{E_c - E_v - \hbar(\omega + \frac{i}{\tau})} |M_{k,v,k+q,c}|^2$$

เมื่อ
$$M = \frac{1}{V} \int U_{k,n}^*(r) \cdot U_{k+q,c}(r) d^3r$$

$U_{k,n}$ เป็นฟังก์ชันบล็อก (Block function)

ตัวอย่างที่ 6.7 พิจารณาผลึกฉนวน ซึ่งมีโครงสร้างชนิดเตตระโกนอล (tetragonal) โดยไม่คิดอันตรกิริยาระหว่างชั้น (layer) แถบวาเลนซ์ของผลึกนี้มีความกว้างเป็นศูนย์ $E_v(k) = \text{คงที่}$ แถบนำสามารถเขียนได้เป็น $E_c(k) = E_c(0) - A(\cos ak_x + \cos ak_y)$ เมื่อ a เป็นค่าคงที่ของของโครงสร้างของแถบ ซึ่งมีค่าเป็นบวก จงหาซิงกูลาร์ของแวนโฮฟ (Van Hove singularities) สำหรับการเคลื่อนย้ายระหว่างแถบเหล่านี้ และจงหาส่วนจินตภาพของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ε_2 ภาควัสดุศาสตร์ทั้งหมด

วิธีทำ ซิงกูลาร์แวนโฮฟเกิดขึ้นเมื่อ

$$\nabla \vec{k} [E_c - E_v] = 0$$

ให้

$$E_c - E_v = E_g - A[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) - 2]$$

เมื่อ E_g เป็นช่องว่างระหว่างระดับพลังงานที่ $\vec{k} = 0$ ซึ่งกฎาร์แวนไฮป เป็นผลให้เฉลี่ยของสมการ

$$\frac{\partial}{\partial k_x}(E_c - E_v) = Aa \sin ak_x = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial k_y}(E_c - E_v) = Aa \sin ak_y = 0$$

ถ้า \vec{k} อยู่ในโซนบิลลูอินที่หนึ่งซึ่งกฎาร์เหล่านี้ คือ

$$\vec{k} = \begin{cases} (0,0) \\ (0, \pm \pi/a) \\ (\pm \pi/a, 0) \\ (\pm \pi/a, \pm \pi/a) \end{cases}$$

$(0,0)$ เป็นค่าต่ำสุด (m)

$(\pm \pi/a, \pm \pi/a)$ เป็นค่าสูงสุด (M)

จุดที่เหลือทั้งหมดเป็นจุดแซดเดิล (saddle point) S

การหารูปร่างของ ε , ในบริเวณจุดวิกฤต เรากระจายแถบพลังงาน ถึงลำดับที่สองของ k_x

และ k_y

$$\text{รอบ } [0,0] \quad E - E_g = \frac{1}{2} A[\Delta k_x^2 + \Delta k_y^2] = \frac{1}{2} A(\Delta k)^2$$

$$\begin{aligned} \text{รอบ } [\pi/a, \pi/a] \quad E - E_g(M) &= -\frac{1}{2} A[\Delta k_x^2 + \Delta k_y^2] \\ &= -\frac{1}{2} A(\Delta k)^2 \end{aligned}$$

$$\text{รอบ } [0, \pi/a] \quad E - E_g(S) = \frac{1}{2} A[\Delta k_x^2 - \Delta k_y^2]$$

ความหนาแน่นของสตรอบจุดต่ำสุด (หรือรอบสูงสุด) หาได้โดยการดิฟเฟอเรนเชียล
จำนวนสตรอบรวมทั้งหมดภายในวงกลมรัศมี Δk เทียบกับ $E(k)$

$$N_d = \frac{d}{dE} \left[\frac{1}{2\pi^2} \pi(\Delta k^2) \right] = \frac{1}{\pi A^2} \quad \text{เมื่อ } E > E_g$$

$$N_d(M) = 0 \quad \text{เมื่อ } E < E_g(M)$$

บริเวณจุดสูงสุด จะหาได้เช่นเดียวกัน

$$N_d(M) = 0 \quad \text{เมื่อ } E > E_g(M)$$

$$N_d(M) = \frac{1}{\pi A^2} \quad \text{เมื่อ } E < E_g$$

ความหนาแน่นของสตรอบจุดแซดเคิล หาได้จาก

$$N_d(E) = \frac{1}{2\pi^2} \int_L \frac{d\ell}{|\nabla_k E|}$$

เมื่อ $d\ell$ เป็นส่วนของเส้นที่พลังงานมีค่าคงที่
 L เป็นเส้นทั้งหมด ที่พลังงานมีค่าคงที่
แทน $E - E_g(S)$ ลงในสมการ จะได้

$$\begin{aligned} N_d[E - E_g(S)] &= \frac{1}{\pi^2 A} \int_L \frac{dk_x}{\Delta k_y} \\ &= \frac{4}{\pi^2 A} \int_{k_{xm}}^{k_{xm}} \frac{dk_x}{[(\Delta k_x)^2 - 2\{E - E_g(s)\}/A]^{\frac{1}{2}}} \end{aligned}$$

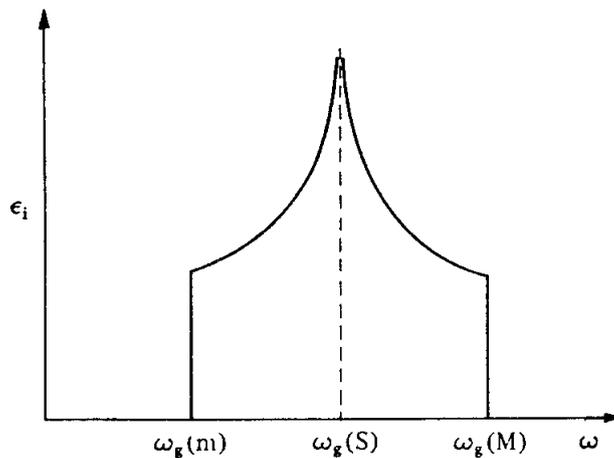
เมื่อ k_{xM} เป็นค่าสูงสุดของ k_x (ประมาณขนาดของโซนบริตลูอิน π/a) และ k_{xm} เป็นค่าต่ำสุด มีค่าเท่ากับ ศูนย์ เมื่อ $E < E_g(S)$ และเท่ากับ $[2(E - E_g)/A]^{1/2}$ เมื่อ $E > E_g(S)$

จากการอินทิเกรท จะได้

$$N_d = \frac{4}{\pi^2 A} \left\{ \ln \left[\Delta k_{xM} + \left(\Delta k_{xM}^2 - \frac{2[E - E_g(S)]}{A} \right)^{1/2} \right] - \ln \frac{2|E - E_g(S)|}{A} \right\}$$

ดังนั้น ความหนาแน่นของสเทท จะมีซิงกูลาร์ใกล้จุดวิกฤต

สำหรับการเคลื่อนที่ที่เป็นไปได้ ϵ_i จะเป็นสัดส่วนกับ N_d/ω^2 โดยที่ ω^2 มีค่าคงที่ใกล้ช่องวิกฤต ดังนั้น ϵ_i จะมีรูปเป็นขั้น (step) ใกล้จุด m และ M ดังรูป



ความสัมพันธ์ระหว่าง ϵ_i และความถี่ของโฟตอน

ตัวอย่าง 6.8 จงหารูปกราฟของ ε , รอบซิงกูลาร์แวนโฮฟ ของตัวอย่าง 6.7 ของการเคลื่อนที่ห้ามลำดับที่หนึ่ง (first-order-forbidden transition) สมมติว่า สมาชิกของเมทริกซ์ห้ามของ \vec{P} มีองค์ประกอบดังนี้

$$P_x = C\Delta k_x \text{ และ } P_y = C\Delta k_y$$

เมื่อ Δk เป็นโมเมนตัมของผลึก ลบด้วยซิงกูลาร์แวนโฮฟ วาดรูปสเปกตรัมของ ε , สำหรับของแข็งในตัวอย่างที่ผ่านมา สมมติว่า การเคลื่อนที่เป็นการห้ามลำดับที่หนึ่ง

วิธีทำ บริเวณใกล้จุดต่ำสุด ถ้าสมาชิกของเมทริกซ์ของ \vec{P} เป็นสัดส่วนกับ $C\Delta\vec{k}$

$$\varepsilon_i \propto E_g(m) - E \text{ เมื่อ } E < E_g(M)$$

$$\varepsilon_i = 0 \text{ เมื่อ } E > E_g$$

ถ้า $\langle \vec{P} \rangle = C\Delta k$ จะได้

$$\varepsilon_i \propto \int_L \frac{dl}{|\vec{\nabla}_k E|} C|\Delta k|^2$$

$$\propto \int_{\Delta k_{xm}}^{\Delta k_{xm}} \frac{dk_x (\Delta k_x^2 + \Delta k_y^2)}{[(\Delta k_x)^2 - 2(E - E_g(S))] / A}^{1/2}$$

$$= \int_{\Delta k_{xm}}^{\Delta k_{xm}} \frac{dk_x [2\Delta k_x^2 - \alpha]}{(\Delta k_x^2 - \alpha)^{1/2}}$$

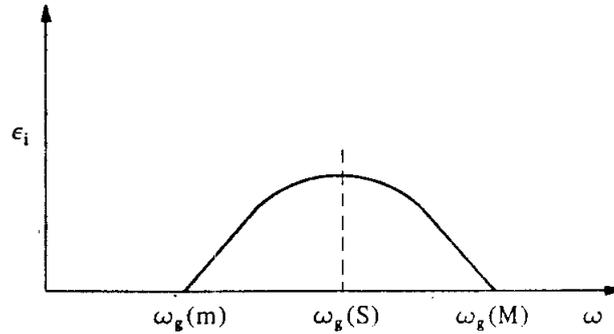
ลิมิตสูง จะมีขนาดเท่ากับขนาดของ โชนบริลลูอิน ดังนั้น จะได้

$$\varepsilon_i \propto \int_{\Delta k_{xm}}^{\Delta k_{xm}} \frac{2dk_x \left[\Delta k_x^2 - \frac{1}{2}\alpha \right]}{[(\Delta k_{xm})^2 - \alpha]^{1/2}}$$

$$= \left[\Delta k_x \left\{ (\Delta k_x)^2 - \alpha \right\}^{1/2} \right]_{\Delta k_{xm}}^{\Delta k_{xM}}$$

$$= \Delta k_{xM} \left[(\Delta k_{xM})^2 - \alpha \right]^{1/2}$$

ดังนั้น ส่วนจินตภาพของ ε จะเรียบ รอบช่องว่างพลังงาน ดังแสดงในรูป



ตัวอย่าง 6.9 จงหากราฟของส่วนจริงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สำหรับการเคลื่อนที่ ซึ่งยอมรับได้ในบริเวณจุดวิกฤต (คำแนะนำ: สมมติว่าความหนาแน่นของสเทตจากตัวอย่าง 6.8 มีค่าถูกต้องใกล้ช่องวิกฤต ใช้ความสัมพันธ์คราเมอร์-โครนิก) วาดรูปสเปกตรัมของ ε_i ของผลึก

วิธีทำ ในบริเวณจุดต่ำสุด ส่วนจินตภาพของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก คือ

$$\varepsilon_i = KE^{-2} \quad \text{เมื่อ } E > E_g$$

$$\varepsilon_i = 0 \quad \text{เมื่อ } E < E_g$$

$$\varepsilon_i = 0$$

จากความสัมพันธ์คราเมอร์-โครนิก

$$\varepsilon_r(E) - 1 = \frac{2K}{\pi} \int_{E_g}^{\infty} \frac{dE'}{(E'^2 - E^2)E'}$$

$$= \frac{2K}{\pi} \left[\frac{1}{2E^2} \ln \frac{E'^2}{|E'^2 - E^2|} \right]_{E_g}^{\infty}$$

$$= \frac{K}{\pi E^2} [2 \ln E_g - \ln(E_g + E) - \ln|E_g - E|]$$

เช่นเดียวกัน บริเวณจุดสูงสุด

$$\begin{aligned} \epsilon_r(E) - 1 &= \frac{2K}{\pi} \int_0^{E_g} \frac{dE'}{(E'^2 - E^2)E'} \\ &\cong \frac{2K}{\pi} \int_{-\infty}^{E_g} \frac{dE'}{(E'^2 - E^2)E'} \\ &= -\frac{K}{\pi E^2} [2 \ln E_g - \ln(E_g + E) - \ln|E_g - E|] \end{aligned}$$

เป็นรูปขั้น ใกล้จุด M (ต่ำสุด) จะได้

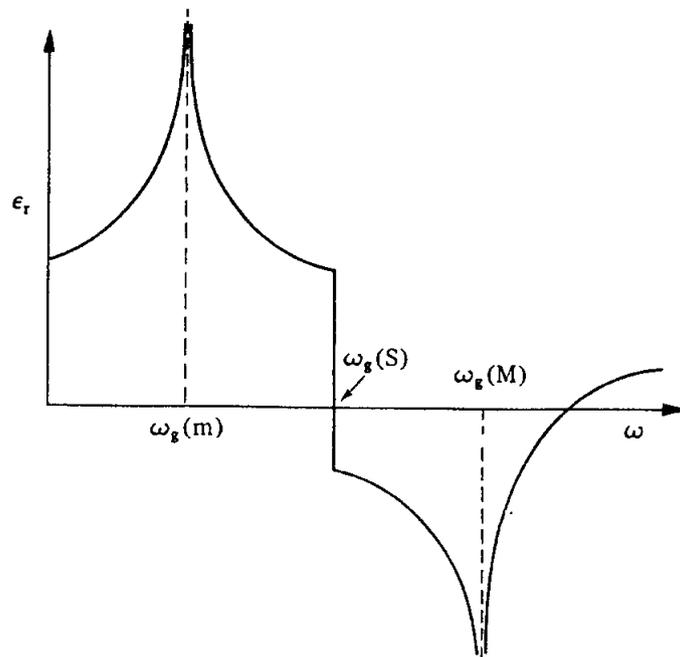
$$\epsilon_r - 1 \propto \frac{1}{E^2} \left[-\frac{1}{\pi} \ln|E - E_g| + i \times \text{ฟังก์ชันสตีป} \right]$$

ส่วนจริงเป็นฟังก์ชันรูปขั้น มีเครื่องหมายลบ ดังนั้น

$$\epsilon_r = A \text{ เมื่อ } E < E_g$$

$$\epsilon_r = B \text{ เมื่อ } E > E_g$$

โดยที่ $A > B$ กราฟของสเปกตรัมทั้งหมดแสดงในรูป



สรุป

1. ความสัมพันธ์เคอร์เมอร์-โครนิก แสดงถึงส่วนจริงและส่วนจินตภาพ ของฟังก์ชันการตอบสนอง

$$\alpha'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{S\alpha''(S)}{S^2 + \omega^2} dS$$

$$\alpha''(\omega) = -\frac{2P}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\alpha'(S)}{S^2 - \omega^2} dS$$

2. ดัชนีการหักเห $N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$ เมื่อ n เป็นดัชนีการหักเห และ K เป็นสัมประสิทธิ์เอ็กทินชัน นอกจากนี้ $\epsilon(\omega) = N^2(\omega)$ ดังนั้น $\epsilon' = n^2 - K^2$ และ $\epsilon''(\omega) = 2nK$
3. การสะท้อนที่การตกกระทบตั้งฉาก คือ

$$R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2}$$

4. สเปคโตรสโคปีของอิเล็กตรอนเป็นเครื่องมือที่สำคัญในการศึกษาโครงสร้างของของแข็ง
5. ฟังก์ชันการสูญเสียพลังงาน $\text{Im}(-1/\epsilon)$ ให้พลังงานสูญเสียของอนุภาค เมื่อเคลื่อนที่เข้าไปในของแข็ง และเป็นพื้นฐานของสเปคโตรสโคปี การสูญเสียพลังงานของอิเล็กตรอน (EELS)
6. อัตราการทรานซิชัน จากกฎของเฟอร์มี คือ

$$W(\omega, q) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \lambda, k | \sum_i \frac{e^2}{r - r_i} | \lambda_0, k_0 \rangle|^2$$

7. ฟังก์ชันไดอิเล็กทริก

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 \left(1 - \frac{1}{i\omega\tau} \right)}$$