

TAHKISETEOORIA – AINE SÜVASTRUKTUUR ALLUB KVANTSEADUSTELE

Imbi Tehver

Tartu Ülikooli Füüsika Instituut

SISSEJUHATUSEKS

Kõige ulatuslikuma tegevusväljaga füüsikaharuks tänapäeval on kondenseeritud aine füüsika, mis uurib, kuidas meid ümbritsevate ainete – tahkete kehade ja vedelike – omadused tulenevad koostis- aatomitest ja nende vastastikmõjust. Uuritavad objektid tahkete kehade vallas ulatuvad tänapäeval klassikalisest kristallist amorfsete ainete, bioloogiliste molekulide ja nanostruktuurideni¹. Nende omaduste käsitlemisel kasutatakse ja ühtlasi arendatakse kaasaja teoreetilise füüsika meetodeid. Piltlikult võib tahkisefüüsikat kujutada sillana alusteaduse ja materjaliteaduse vahel, millel käib vilgas kahe-suunaline liiklus. 20. sajandi teise poole tähtsaim tehnoloogiline saavutus – pooljuht- elektroonika (mikrokiibid, nende rakendus arvutustehnikas ja sides, olmeelektroonikas ja meditsiinis) – põhineb tahkisefüüsikal. Tahkisefüüsikat iseloomustab suur kasvav sotsiaalne kõlapind – jutt on mitte rakenduslikest töödest, see on endastmõistetav, vaid just alusuuringutest. Kui heita pilk Nobeli preemiate nimekirjale, võib aastate lõikes näha tahkisefüüsika osakaalu kasvu – viimase 10 aasta jooksul on viiel korral autasustatud tahkisefüüsikaga seotud töid.

Eesti tahkiseoteetikud on valdavalt koondatud Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi tahkiseoteoria laborisse. Teoreetikutelt oodatakse kaasabi eksperimendi tõlgendamisel, eriti teretunud on aga uued ideed – uute efektide ennustus. Siinse töö eeliseks on pideva dialoogi võimalus eksperimendiga.

¹ Nanostruktuurid on tehismaterjalid, mille mõõtmed (või vähemalt üks mõõdetest) on 1÷100 nanomeetri piires.

Tänapäeva tahkisefüüsika alguseks Eestis võib lugeda luminesentsilabori loomist (1951) Tartus Eesti Teaduste Akadeemia Füüsika ja Astronoomia Instituudi koosseisus, rajajaks toonane ülikooli rektor Fjodor Klement. Klement oli ka see, kes kutsus siia teooriat arendama Leningradi Ülikoolis aspirantuuri lõpetanud Karl Rebase (1955). Koos Nikolai Kristoffeliga (dissertatsioon juhendatud samuti Leningradi Ülikoolist) hakati instituudis moodustama tahkiseoteetikute rühma. Leningradis omandatud haridus ja jätkuvad teadussidemed määrasid töö taseme. Luminesentsiuuringud, millega alustati 1950ndate alguses, kasvasid peagi tahkisefüüsikaks laiemas mõttes. Arvestatava üksusena ilmutas tahkiseoteetikute rühm ennast juba 1970. aastal, korraldades seminari “Physics of Impurity Centres in Crystals” – teatavasti esimese rahvusvahelise füüsikaalase Eestis – füüsikaklassikute plejaadi osavõtul USAst, Inglismaalt, Saksamaalt, Rootsist, Itaaliast, kokku 13 maalt. Selle, tollal tavatu ürituse jätku kujunesid püsikontaktid ameerika, saksa, itaalia ja hiljem ka jaapani ning šveitsi füüsikutega.

PÕGUS PILK TEMAATIKASSE

Esimesed teoreetilised probleemid olid seotud luminesentsilabori uurimisobjektiga – legeritud leelishalogeniidkristallidega: kristalli lisanditsentrid, nende vastastikmõju ümbritseva kristallivõrega. Tahkiseoteoria rühmas töötati välja kvantmehaaniline teooria väikese raadiusega lisanditsentrite jaoks ioonkristallides. Tulemused avaldati monograafias (Kristoffel, N. 1974. Ioon-kristallide väikese raadiusega lisanditsentrite teooria. Nauka, Moskva. (vene k.)) ja ülevaateartiklites. Arvutati tsentri elektronseisundeid, arvestades aatomite võnkumisi tsentris. Kristallivõre dünaa-

mika alal uuriti punktdefektide mõju võre võnkespektrile ja võnkumise amplituudidele ning käsitleti selle avaldumist füüsikalistes protsessides, nagu soojusjuhtivus ja infrapunane neeldumine. Siinjuures arvatud leelishalogeniidide Greeni funktsioone – omal ajal ainulaadne andmebank – kasutati hiljem väikeste lisandimolekulide spektroskoopias, samuti võnkesolitonide arvutustes.

Lisandikristallide uurimise põhimeetodeid on optiline spektroskoopia – valguse kiirgus- ja neeldumisspektrite mõõtmine. Kondenseeritud aine süvauuringutel kasutatakse sondina ka gammakiirgust, mis on resonantsis (s.o sama sagedusega) tuumaüleminekutega. Mössbaueri poolt 1958. a avastatud efekt (Nobeli preemia 1961) annab kristallis paiknevate aatomituumade kiirgus- ja neeldumisspektrites väga kitsaid ja intensiivseid jooni. Tartu ja Leningradi tahkiseteoreetikud osutasid analoogsetele joontele lisanditsentrite/molekulide optilistes spektrites. See on nn foononvaba joon, mis vastab puht-elektronsiirdele, milles võre võnkumised ei osale. Ühtlasi valmis kvaasijoon-spektrite teooria, mis muuhulgas seletas, miks lisandimolekulide muidu laiad struktuurita spektrid muutuvad pärast molekulide parafiinmaatriksitesse külmutamist teravajoonelisteks. Lisanditsentrite võnkespektrite kohta kirjutatud raamat, tõlgituna inglise keelde (Rebane, K. 1970. *Impurity Spectra of Solids*. Plenum Press, New York) on leidnud arvukat tsiteerimist. Foononvaba joone teooria detailne arendamine on olnud tahkiseteoreetikute püsiteemasid. Teooria leidis rakendamist spektraalsälkamisel, mis on Eesti füüsika tiptulemusi (vt J. Kikase artikkel käesolevas kogumikus). Foononvabal joonel põhineb uus spektroskoopia haru – üksikmolekuli spektroskoopia, samuti info-töötuse jaoks perspektiivne aegruumse holograafia meetod, mis realiseeriti Füüsika Instituudis.

Laserite kasutuselevõtt ergastusallikatena avas uued võimalused – lisaks neeldumisele ja kiirgamisele muutus täpsemalt kombatavaks ka valguse hajumise protsess aines. Tartus arendatud sekundaarkiirguse teooria kirjeldab samaaegselt luminesentsi ja resonantshajumist. Teoriast tulenes kuum luminesentsi võimalus tahkistes (kuum –

sest kiirgus toimub ergastatud e kuumast võnke-seisundist, erinevalt tavalisest luminesentsist, mille annab siire relakseerunud e külmast seisundist), mis Tartus edukalt ka eksperimentaalselt mõõdeti (ametlikult V. Hižnjakovi, K. Rebase ja P. Saari avastusena registreeritud 1981). Sekundaarkiirguse teooria jätkuks kujunes nn transformmeetod, mis võimaldas valguse hajumisspektrite põhjal efektiivselt määrata hajumitsentrite parameetreid (tuumade nihkeid ja võnkesageduse muutust elektronsiirdel, võngete segunemist, mis viib keemilise sideme ümberkorrustustusele). Meetod omandas aktuaalsuse timmlaserite ajastul – selle võtsid kasutusse ameerika ja seejärel ka saksa, jaapani jt spektroskoopistid.

Ülilühikeste laseripulssidega kaasnes unikaalne võimalus uurida ülikiirete elektron- ja võnkeprotsesside otsest ajaliskäiku. Seoses sellega arendati aegsõltuvat sekundaarkiirguse teooriat. Teooria ennustas ajalistes spektrites kompensatsiooniefekti: spektraaljoonte laienemise kompenseerimist õigesti valitud spektromeetri lahutusega (pilu laiusega) või õigesti valitud ajafiltri kujuga. See efekt võimaldab saavutada maksimaalse spektraallahutuse (ehk minimaalse joone laiuse), mis on määratud ajavahemikuga süsteemi ergastusest kuni kiiritava footoni registreerimiseni. Nii võib aegsõltuvates spektrites saada väga kitsaid jooni – kitsamaid kui statsionaarsetes spektrites. Kompensatsiooniefekt leidis katselist kinnitust Füüsika Instituudis Mössbaueri ajaliste spektrite mõõtmisel. Ühtlasi kirjeldab see teooria, kuidas resonantshajumine relakseerub kuumaks ja tavaliseks luminesentsiks.

Resonantskiirguse teooriat laiendati gammakiirguse ja neutronite resonantshajumisele kristallides: uuriti kiirgusenergia levi aeglustumist, mida põhjustab gamma-kvantide muundumine aeglaselt liikuvateks tuumapolaritonideks. Viimased kujutavad endast kvaasiosakesi, mis koosnevad kollektiivsest tuumaergastusest (tuumaeksitonist) ja – väikese lisandina – sellega liitunud resonantsest gammakiirgusest. Tartus väljatöötatud tuumapolaritoni kontseptsioon leidis siin ka eksperimentaalset kinnitust. Neis töödes demonstreeriti esma-

kordselt elektromagnetiliste lainete liikumise miljonkordset aeglustumist. Analoogse fenomeni võimalus nähtava valguse piirkonnas (“seisev valgus”!) tekitas 25 aastat hiljem füüsika maailmas sensatsiooni. Tegelikult siin valgust peatada ei õnnestunud – erinevalt Tartus tehtud eksperimentidest gamma-kvantidega. Gammaspetspektroskoopia võimalusi on viimastel aastatel oluliselt avardanud uute eksperimentaalsete meetodite kasutuselevõtt, nagu Mössbaueri tuumade ergastamine intensiivsete sünkrotronkiirguse impulssidega. Sellise impulssergastuse korral avaldub ülipeen vastastikmõju nn kvanttuiklemise fenomenis. Paksus objektis mõjutavad hajunud kiirguse tuiklemisstruktuuri oluliselt ka kooperatiivsed efektid – ergastatud tuumade käituvad ergastuse kustumise käigus ühtse koherentse ansamblina. Koostöös Lüübeki Ülikooli eksperimentaatoritega on loodud programmipakett, mis võimaldab simuleerida sünkrotronkiirguse ajalist käitumist tugevas magnetväljas paiknevas objektis.

Laserikiirguse levi aines on jätkuvalt olnud tahkisetoteoretikute uurimisvaldkonnaks. Tartus näidati, et tugevate resonantsete valguspulsside kasutamine lubab tekitada aeglustatud ja kiirendatud valguskaja, teiste sõnadega, luua ajaline mikroskoop või teleskoop. Töödetsüklis valgusvälja kvantomaduste kohta demonstreeriti, kuidas vastastikmõju resonantssüsteemiga (üksikaatomiga) tekitab identsete footonite paketil omadused, mis on analoogsed kristalli omadustega – tsoonistruktuuri ja kvaasiosakesed-fotoeksitonid. Ennustati uut kvantnähtust – footonite polarisatsiooni kvantpöörret (kaksikmurdumist üksikaatomil). Näidati, kuidas tugevas laseriväljas muutuvad vaba molekuli elektron-pöörlemispektrid ning molekulaarsüsteemide elektron- ja võnkeolekud. Aktuaalses laserioptika valdkonnas – singulaaroptikas, mis tegeleb ebatavaliste kiirtekimpudega (muuhulgas sellistega, mille keskel on “must auk”, s.o intensiivsus võrdub nulliga) – uuriti uut tüüpi (orbitaalse pöördemomendiga, piltlikult vindiga) laserikiirte vastastikmõju ainega, ennustades nende kiirte murdumisel ja peegeldumisel keskkondade piirpindadel tugevaid kõrvalekaldeid. Need tööd ava-

sid uusi võimalusi orbitaalse pöördemomendiga laserikiirte käsitlemisel, stimuleerides eksperimentaalseid uurimusi teistes laboratooriumides (Ukrainas ja Indias).

Paar aastakümnet on tahkisetooria labori üheks oluliseks uurimisteenaks olnud struktuursed faasisiirded, mille tulemusena muutub kristallivõre sümmeetria. Uuritavaiks aineiks olid ferroelektrikud – kristallid, milles allpool teatud (Curie) temperatuuri tekib spontaanne elektriline moment. Neid aineid rakendatakse tehnilistes seadmetes, nagu kondensaatorid, modulaatorid, optilised mäluadmed. Füüsika Instituudis arendati struktuursete faasisiirete vibroonne teooria, mille järgi kristalli ferroelektriliste omaduste tekkepõhjuseks on tsoonide (valents- ja juhtivustsooni) vaheline elektron-foonon-vastastikmõju. Teooria võimaldas edukalt kirjeldada BaTiO_3 , $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ -tüüpi pooljuhitud jt ferroelektriliste materjalide omadusi. Taolistes materjalides liituvad laialdase tavakasutusega ka omapärased mittelineaarsed optilised efektid. Tsentraalsümmeetriata kristalli valgustamisel võib (suletud ahelas) tekkida elektrivool või polarisatsioon (optiline aldamine). Mõlemad võimalused seostati laengukandjate nihkega, mille kutsub esile siirdekanalite interferents. Faasisiirete vibroonne teooria oli ideeliseks eelkäijaks mitmetsoonilisele mudelile, mis arendati kõrgtemperatuurse ülijuhtivuse tõlgendamiseks.

Tartus arendati samuti nn lokaalse faasisiirde teooriat. Lisanditega kristalli spektrisse ilmuvad resonantsid, mis lokaalse faasisiirde temperatuuril omandavad tsentraalse riba iseloomu. See vastab uuele, lisandi orientatsiooniliselt kõdunud tasakaaluasendite konfiguratsioonile. Sellise, nanoklastritel tekkiva struktuurse korrastuse jälgitavus sõltub oluliselt informatsiooni kogumise ajast konkreetses eksperimendis ning ka aatomite arvust mesoskoopilistes süsteemides.

Viimasel aastakümnel on temaatika laienenud kvantiseloomuga mittelineaarsetele nähtustele. Uurimissuund väljub tahkisefüüsika tavalistest raamidest, olles seotud nii kvantväljateooria kui ka astrofüüsika probleemidega. Jätkuteemade hul-

gas – resonantshajumine nii optilises kui gamma-kiirguse diapsoonis, faasisiirded, singulaaroptika – on endiselt ammendamatu foononvaba joon.

FOONONVABA JOON – IGIHALJAS TEEMA

Tahkiste lisanditsentrites asetleidvate elektronvõnkesiirete seas on eriline koht puht-elektron-üleminekul, milles võre võnkumised ei osale¹. Niisugusele siirdele vastavat ülikitsast joont optilistes neeldumis- ja kiirgusspektrites nimetatakse foononvabaks jooneks. Spektrijoont iseloomustav hüvetegur – vastava siirdesageduse suhe joone laiusesse – võib foononvabal joonel ulatuda 10^{12} (mõõdetud rubiinis), samal ajal kui võnkumiste osalusel jääb vastava spektrijoone hüvetegur 100 suurusjärku. Foononvaba joon on iseloomulik madalal temperatuuril mõõdetud lisanditsentrite/molekulide spektritele laias ühendite klassis – kristallides, klaasides, polümeerides, bioloogilistes komplekssetes süsteemides. Foononvabal joonel baseeruvad kaasaegsed spektroskoopiatehnikad – kõrglahutusega maatriksisolatsioon-spektroskoopia, spektraalsälgamine (laseriga augupõletamine spektris) ja üksiku lisandimolekuli spektroskoopia. Spektraalsälgamine on omakorda aluseks optilise informaatika sellisele alale nagu aegruumne holograafia.

Foononvaba joonega on füüsika instituudis tegeldud enam kui 40 aasta jooksul. 1987. aastal alustasid Tartu füüsikud rahvusvaheliste konverentside seeriat spektraalsälgamise ja üksikmolekuli spektroskoopia alal. Kokku on neid olnud kaheksa (pärast esimest konverentsi Tallinnas järgnesid konverentsid USAs, Šveitsis, Jaapanis, Prantsusmaal ja Taiwanis). Üksikmolekuli spektroskoopia ülitundlikkus on tõstnud päevakorda lisandit ümbritseva lähi- ja kaugema ümbruse mõju foononvabale üleminekule, vahetuks ajendiks eksperimendid Füüsika Instituudis.

Eksperimentaaltulemused näitavad, et keemiliselt identsed ja identsetes asendites lisandimolekulid ühes ja samas kristallis omavad erineva laiusega foononvaba joont, isegi sama molekuli foononvaba

joon võib olla erinevatel ajahetkedel erineva laiusega. Samuti on mõõdetud foononvabad jooned kiirgusliku elueaga määratud laiusest mõnikord isegi kitsamad, vastupidi tavaarusaamadele. Viimastel aastatel on Tartus uuritud kristalli anisotroopsuse mõju lisandimolekuli spontaanse emissiooni kiirusele ja seega ka radiatsioonilise elueaga määratud foononvaba joone laiusele: arvatud on lisandi spontaanse emissiooni kiirust sõltuvalt ülemineku dipoolmomendi orientatsioonist kristalli peateltgede suhtes ühe- ja kaheteljelistes kristallides (antratseen, difenüül, fluoreen, krüseen, naftaleen, penantreen, terfenüül).

Samaaegselt ülalmainitud töödega on foononvabade joonte kirjeldamiseks arendatud vibroon-üleminekute mittehäirituslikku teooriat: on esitatud foononvaba joone uus laienemismehhanism, tingitud fluktuatsioonidest, mille kutsub esile defektide ühildatud liikumine. See laienemismehhanism on oluline madalatel temperatuuridel: foononvaba joone laiuse tavapärase T^7 -tüüpi temperatuurne sõltuvus asendub sellest tunduvalt erineva T^3 - sõltuvusega, mis on kooskõlas eksperimendiga. On kirjeldatud joone laienemist ka niisugusel juhul, kui optilise tsentri alg- või lõppseisund on dünaamiliselt ebastabiilne: ka siis on foononvaba joone laius $\sim T^3$. Teooriat on rakendatud Tartus mõõdetud teemandi kristalli luminesentsile. Foononvaba joone teooriat on laiendatud ka teistele tugevalt fluktuueeruvatele süsteemidele, sealhulgas klaasidele (vt J. Kikase artiklit käesolevas kogumikus).

Foononvaba joone mõõtmine toimub reeglina vedela heeliumi temperatuuril, kõrgematel temperatuuridel jääb ta palju intensiivsema võnketiiva varju. Kui leitaks süsteemid, milles foononvabad jooned on mõõdetavad ka toatemperatuuril, avaneksid uued perspektiivid, näiteks optilises informaatikas. Karl Rebane on pakkunud sellise võimalusena foononvabu (Mössbaueri) üleminekuid tuumanivoode vahel, kui need toimuvad nähtava valguse piirkonnas – siin annab lootust tuumaisomeer ²²⁹Th, mille kahe alumise nivoo energiavaheks hinnatakse 3.5 elektronvolti. Probleemiks jääb seejuures spektraalsälgamiseks vajalik joone mitteho-

¹ Rangelt võttes kehtib see vaid nulltemperatuuri korral.

mogeenne laius, selle tekitamiseks pakub K. Rebane kasutada Doppleri efekti.

MITTEHÄIRITUSLIK KVANTTEOORIA

Tahkis on keeruline süsteem tohutust arvust osakestest ($\sim 10^{23}$ aatomit kuupsentimeetris), mis võnkuvad oma tasakaaluasendite ümber, olles interaktsioonis naaberosakestega. Võnkumised võib jaotada lokaalvõnkumisteks ja kristallilisteks. Esimestest võtab osa väike arv osakesi ja nad on lokaliseeritud nii ruumis kui ka sageduse järgi, teised on kogu kristalli (üldisemalt tahkist) hõlmavad võnkumised – nende energiakvante nimetatakse foononiteks. Lokaalse võnkemoodi energial on kindlad, diskreetsed väärtused. Kvantülemine-

kul madalamale energiatasemele edastatakse energiate vahe foononitele – toimub lokaalse võnkumise relaksatsioon. Kuna lokaalvõnkumise energikvant ületab tavaliselt mitmekordselt foononenergiate ülempiiri tahkistes, siis transformeerub vabanev lokaalvõnkumise energia paljudeks foononiteks. Protsessi iseärasuseks on ergastatud lokaalvõnkumise interaktsioon foononite kvantväljaga.

Kvantkäsitluses ei ole võimalik mis tahes võnkumist täielikult välja lülitada isegi nulltemperatuuril (jäävad nullvõnkumised kui miinimumenergiaga kvantolek). Nullvõnkumised eksisteerivad kõikjal – kristallides, vedelikes, gaasides ja isegi vaakumis, olles kaasaegse kvantteooria järgi väga paljude nähtuste algpõhjuseks.

Siinkohal väike kõrvalpõige vaakumi nullseisundi energiast ehk nullenergiast.

Tänapäevase ettekujutuse järgi on vaakumi nullseisund kolossaalsete jõudude tasakaalu-seisund: elektromagnetvälja panus nullenergiasse on $\sim 10^{109}$ džauli igas vaakumi kuupsentimeetris ja see tohtu energia on kompenseeritud teiste väljade poolt. Varem arvati, et vaakumile vastab kvantväljade minimaalselt võimalik energia, mille tõttu ta reaalses protsessides ei ilmneki. 1948. a osutas Hollandi füüsik Henrik B. G. Casimir tähelepanu asjaolule, et tegelikult võib vaakumi seisundit mõjutada, muutes tema energiat. Ta näitas, et tavaline optiline resonator mõjutab elektromagnetilisi moode ja seega nende nullenergiat. Näiteks kõige lihtsama resonatori – kahe paralleelse peegeldava (metall)plaadi – puhul nullenergia väheneb plaatidevahelise kaugusega. Seega plaatidevahelise kauguse vähenedes plaadid tõmbuvad (Casimiri efekt). Vastavat vaakumienergiast tingitud tõmbejõudu nimetatakse Casimiri jõuks – kuigi väga nõrk, on seda siiski mõõdetud (M. J. Sparnaay 1958). Niisiis on nullener-

giat võimalik otseselt jälgida eksperimendis ja see energia on mõjutatav aine poolt.

Ülalkirjeldatud efekt on staatiline – vastab paigalolevatele plaatidele. Kui plaate liigutada, hakkab nullenergia ajas muutuma, tekitades elektromagnetkiirguse – dünaamilise Casimiri efekti. Analoogne kiirgus võib tekkida ka siis, kui mingi vaakumihäiritus liigub kiirendusega või kui ajas muutub ruumi meetrika. Kosmoloogias on teada, et just niisuguse juhuga on tegemist siis, kui gravitatsiooniliselt kollabseerub mingi täht (must auk). Vaakumi energia vabaneb siin kahefootonilise kiirgusena, kusjuures üks footonitest kukub musta auku, teine aga kiiratakse välja. Sellist kiirgust – musta augu kiirgust – ennustas Hawking. Laboratoorselt võib nullenergia muutust realiseerida, muutes kiiresti dielektriku murdumisnäitajat, näiteks kiiritades dielektrikut tugeva laseripulsiga. Tartus töötati välja teooria, mis kirjeldab tekkiva kiirguse omadusi: nullseisundile on omased spetsiifilised võnkeresonantsid, mille tulemuseks on vaakumienergiast tingitud kvantkiirguse tugev kasv.

Kuigi nullvõnkumiste tihedus tahkistes on 15 suurusjärku suurem kui vaakumis, mõjutavad nad ta-

valiselt üksikergastusi suhteliselt nõrgalt. See võimaldab vastavaid nähtusi käsitleda kvantmehaa-

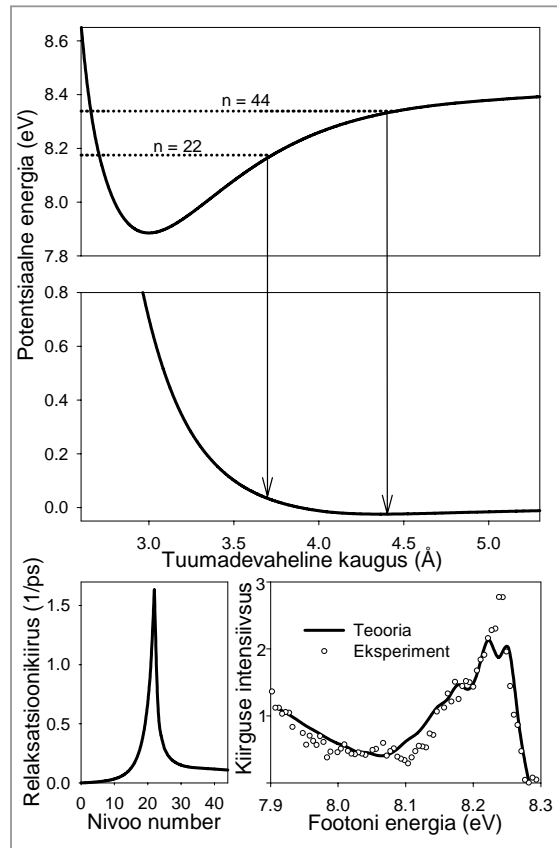
nikas hästi väljatöötatud häiritusteooria abil. Tugeva ergastuse korral aga ei ole interaktsioon nullvõnkumistega enam nõrk, mistõttu häiritusteooria ei kehti. Nii on ka tugevalt ergastatud lokaalsete võnkumiste juhul – mitmefoononilisi üleminekuid põhjustav interaktsioon on tugev ja häiritusteooria ei tööta. Niisuguste protsesside jaoks arendati siin mittehäirituslik kvantteooria, arutamaks foononite tekke/relaksatsiooni kiirust. Lokaalvõnkumise foononiteks transformeerumise mittehäirituslik kvantteooria on mõneti analoogne Hawkingi teooriaga: foononite tekkekiirus on määratud lokaalvõnkumise mõjuga foononite kvantvälja nullseisundile, Hawkingi teorias arvutatakse musta augu mõju elektromagnetilise kvantvälja nullseisundile.

Töödetsükli eest “Mitmekvandiiliste protsesside mittehäirituslik teooria” määrati Vladimir Hižnjakovile 2003. a Eesti Vabariigi teaduspreemia.

Mittehäiritusliku kvantteooria üheks tulemuseks on uue nähtuse ennustamine: tugevalt ergastatud lokaalvõnkumise relaksatsiooni käigus toimub teatud kriitilise ergastustaseme korral mitmekvandiiliste siirete kiiruse plahvatuslik kasv – foononpurse. Täiesti uut tüüpi kvantnähtus sai veenva eksperimentaalse kinnituse Füüsika Instituudis ksenooni kristalli kuuma luminesentsi uuringutes. Kasutades röntgen- või kahefootonilist laserergastust, saab Xe kristallis tekitada tugevaid lokaalseid võnkeergastusi – kvaasimolekule Xe_2^* ehk autolokaliseeritud eksitone. Nimetatud lokaalsete võnkeergastuste kvant ületab kristallivõnkumiste maksimumenergiat, kuid kahefoononilised protsessid on Xe_2^* jaoks (erinevalt teistest inertkristallidest) lubatud laias võnkenivoode vahemikus ($n = 20-44$). Tugeva lokaalse võnkeergastuse detailne spektri arvutus sisaldab mitut suhteliselt iseseisvat ja keerukat ülesannet, mis kõnealuse uuringutsükli käigus lahendati.

Mittehäiritusliku kvantteooria baasil arvutati süsteemi relaksatsiooniseadus, lahendati vastav kiineetiliste võrrandite süsteem ning määrati kindlaks tsentri Xe_2^* kõigi võnkenivoode statistilised kaalud. Seejärel arvutati kõigi võnkenivoode opti-

lised spektrid. Lõpuks, summeerides need spektrid vastavalt relaksatsiooniseadusele (määratud statistilise kaaluga), saadi kvaasimolekuli Xe_2^* statsionaarsed ja aegsõltuvad luminesentsispektrid, mida võrreldi vastavate eksperimentaalsete spektritega. Väga head kooskõla teooria ja eksperimenti vahel demonstreerib joonis 1.



Joonis 1. Kvaasimolekulaarse kiirgutsentri Xe_2^* lähte- ja lõppseisundi potentsiaalikäivad, mittehäiritusliku kvantteooria alusel arvutatud relaksatsioonikiirused võnkenivoode $n = 0-44$ jaoks ning ksenooni kristalli statsionaarsed kiirgusspektrid. Intensiivsuse järsk vähenemine 8,0-8,1 eV piirkonnas on tingitud relaksatsioonikiiruse hüppelisest kasvust “kriitilise” nivoo $n = 22$ ümbruses.

Tartu tahkisteoreetikud on mittehäirituslikku kvantteooriat üldistanud suvaliste kvantsiirete jaoks ja rakendanud seda kristalli võnkesolitonide foononkiirguse kirjeldamiseks.

MITTELINEAARNE VÕREDÜNAAMIKA

Tänapäeva füüsika üheks aktuaalseks uurimisobjektiks on suurte amplituudidega võrevõnkumised, millega kaasnevad olulised mittelineaarsed efektid, sealjuures uut tüüpi ergastused – solitonid. Tartus alustas selle uurimissuunaga Grigori Zavt (1938–1994). Koostöös Stuttgarti kolleegidega viis ta läbi suuremastaabilised arvutused uurimaks korrastamatuse ja anharmoonilisuse mõju võnkesolitonidele võreketites, kasutades enda poolt väljatöötatud algoritmi mittelineaarsete süsteemide liikumisvõrrandite lahendamiseks. Arvutused viidi valdavalt läbi Stuttgarti Ülikooli arvutil CRAY.

Käesoleval ajal on võnkesolitonide temaatikat jätkatud ja laiendatud koostöös Cornelli Ülikooli aatomi- ja tahkisefüüsika laboriga (*National Research Council Twinning Program*), uurides lokaliseeritud (paigalseisvaid) võresolitone ideaalses mittelineaarses võres. Niisugused lokaliseeritud võresolitonid on tuntud breseri (ingl *breather* = hingav võnkumine) või lokaliseeritud omamoodi (*intrinsic localized mode*) nime all. Nad tekivad ainult siis, kui mittelineaarne interaktsioon on piisavalt tugev. Bresereid on eksperimentaalselt täheldatud magnetsüsteemides (magnon-breserid), samuti dielektrilistes filmides (optilised breserid). Tavaliselt uuritakse bresereid numbriliselt, kasutades võimsat arvutustehnikat.

Paraku on nende meetodite rakendatavus reaalsele kolmemõõtmelisele kristallidele probleemne. Tartus töötati hiljuti välja uus meetod, mis võimaldab bresereid uurida analüütiliselt. Meetod põhineb väikeste fluktuatsioonide spektri uurimisel: põhiideeks on, et breseri stabiilsus on tagatud siis, kui kristallivõres on sama sageduse ja kujuga (nagu breser, aga väikese amplituudiga) ergastusi. See annab enesega kooskõlalisuse tingimuse, mis lubab väikeste moodide uurimise teel leida locali-

seeritud võresolitoni karakteristikuid. Meetodit on kasutatud leelishalogeniidide lokaliseeritud võnkesolitonide arvutamiseks. Näidati, et solitonide eluiga on lõplik, kuigi suhteliselt pikk (kuni miljon võnkeperioodi), sõltudes oluliselt võnkesolitoni suunast kristalli telgede suhtes.

Sellel teemal organiseeriti 2003. aastal kool-konverents “Intrinsic Localized Modes and Discrete Breathers in Nonlinear Lattices” Erice konverentsikeskuses Sitsiilias, direktoriteks Vladimir Hižnjakov koos Alex Sieversiga Cornelli Ülikoolist.

KVANTDIFUSIOON

Defektide difusioon kristallis – fundamentaalse tähtsusega protsess tahkistes – toimub kõrgetel temperatuuridel termoaktiivsete hüpeta kristallivõre sõlmede vahel ja on kirjeldatav klassikalise füüsika seadustega. Klassikalise füüsika järgi difusioon kiireneb temperatuuri tõustes. Vene teoreetikud A. F. Andrejev ja I. M. Lifšits osutasid difusiooni omaduste kvalitatiivsele muutusele madalatel temperatuuridel, ennustades, et siin domineerivad kvantseaduste tõttu peab difusioonikoefitsient D suurenema temperatuuri langes, teiste sõnadega, käituma vastupidiselt klassikalisele seadusele. Kvantdifusiooni kirjeldamisel tuleb arvestada kristallivõre võngetega: kvantühpe võresõlmede vahel toimub foononite osalusega. Põhjuseks asjaolu, et defekt muudab foononspektrit ja see muudatus kandub edasi koos difusioonihüpeta. Andrejevi ja Lifšitsi kvantdifusiooni teooria arvestab seda protsessi häiritusteooria raames, ennustades, et nulltemperatuuri läheduses difusiooni koefitsient D kasvab temperatuuri langes $\sim T^{-9}$. Tihti aga on defekti mõju foononitele väga tugev ja ei ole kirjeldatav häiritusteooriaga. Eriti kehtib see omadefektide puhul, kus defekti liikumisega kaasneb osa keemiliste sidemete lõhkumine ja uute teke. Kaasnev tugev mõju foononitele oli matemaatilise keerukuse tõttu kaua aega arvestamata efekt. *Cariplo Foundationi* projekti raames õnnestus koostöös Milano ülikooli füüsikutega need raskused ületada. Uue teooria järgi sõltuvad kvantdifusiooni omadused oluliselt de-

fekti liigist: vakantside kvantdifusioon on palju aeglasem kui interstitsiaalide (sisestusdefektide) oma – kui viimaste temperatuurne sõltuvus laias ulatuses on tõesti kirjeldatav $D \sim T^{-9}$ seadusega, siis vakantside puhul kehtib $D \sim T$ sõltuvus. Põhjuseks asjaolu, et vakants kutsub esile võre lokaalse pehmenemise, mistõttu suureneb interaktsioon madalsageduslike foononitega (peamine faktor madalal temperatuuril). Interstitsiaal aga põhjustab võre lokaalse jäigastumise ning madalsageduslike foononite väljalülitamise protsessist. Teooria selektab kvant-difusiooni omadusi heeliumi kristallides temperatuuril $T \sim 1$ K.

KÕRGTEMPERATUURNE ÜLIJUHTIVUS

Kõrgtemperatuurse ülijuhtivuse kaualoodetud avastus (K. A. Müller, J. Bednorz 1986 – Nobeli preemia 1987) kujunes üheks tähtsamaks kaasaegse füüsika saavutuseks, vallandades tormilise uurimistöö nii fundamentaal- kui ka rakendussuunas.

Kõrgtemperatuurse ülijuhtivusega seostatakse uusi rakendusvõimalusi ülitugevate magnetite loomisel, elektrotehnikas, elektroonikas ja arvutustehnikas, sensorikas, arstiteaduslikes seadmetes jne.

Siinkohal lühike ajalooline tagasisivaade.

Ülijuhtivus – takistusetu/kadudeta elektrivool metalses tahkises – avastati H. Kamerlingh Onneste poolt 1911. a – esmalt elavhõbedas (Nobeli preemia 1913). Tegemist on faasisiirdega, mille käigus madalal temperatuuril aine elektritakistus muutub hüppeliselt nulliks. Elavhõbeda korral osutus kriitiliseks (siirde)temperatuuriks $T_c=4,15$ K. Ülijuhtide nimekirja täienes ilmses, et toatemperatuuril hästi juhtivad metallid on halvad ülijuhud ja vastupidi. Ilmsesid ka huvitavad magnetomadused, nagu magnetvälja väljatõrjumine ülijuhist (Meissner-Ochsenfeldi efekt): väline magnetväli varjestatakse indutseeritud pinnavooludega. Väga tugev kriitilist piiri ületav magnetväli aga lõhub/rikub ülijuhtivuse.

Ülijuhtivuse mikromehhanismi mõistmiseni jõuti alles 1954. a (J. Bardeen, L. Cooper, J. Schriifer – BCS teooria – Nobeli preemia 1972). BCS teooria järgi on nähtuse põhjustajaks elektron-foonon-interaktsioon, mis seob elektronid paarideks (Cooperi paarid).

Paarid võivad kondenseeruda ülijuhtivasse seisundisse. Paari keskmist läbimõõtu iseloomustab koherentsuse pikkus, mis tavalistel ülijuhtidel hõlmab tuhandeid aatomeid. Ülijuhi energiaspektris on iseloomulik pilu, mis määrab paari lõhkumiseks vajaliku energia; samuti ei saa elektronid loovutada kui tahes väikeseid energiakoguseid ega seega aeglustuda. Temperatuuri tõusuga pilu väheneb, kuni kaob T_c juures: paarid on soojusliikumise mõjul lõhutud.

Siirdetemperatuurid metalsete ülijuhtide korral jäid 20 K piirimaile (täpsemalt, rekord – 23 K – kuulus Nb_3Ge -le). Ka BCS teooria hinnangud ei andnud lootust 30 K ületamiseks. Seni kui siirdetemperatuurid piirdusid vedela heeliumi külmatsooniga – metalle viidi ülijuhtivasse seisundisse vedela heeliumiga külmutades, mis on väga kulukas protseduur – jäi ülijuhtivus füüsika aspektist huvitavaks, kuid tehnilise rakenduse jaoks eksootiliseks nähtuseks. Tehnilise rakenduse jaoks oli oluline saada ülijuht, mis toimiks kõrgemal temperatuuril, juhtides energiakaota elektrit.

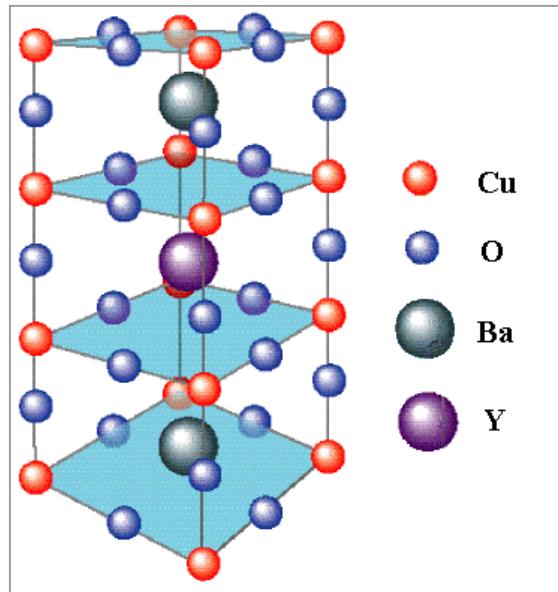
Kõrgtemperatuurne ülijuhtivus avastati dopeeritud kupraatühendil $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ $T_c=35$ K. Tänapäevaks on saadud kupraatühendite klassis ülijuhtivuse piirtemperatuuriks $T_c=164$ K, mis ületab kahekordselt vedellämmastiku keemispunkti.

Eesti teadlased lülitusid kõrgtemperatuurse ülijuhtivuse uurimisse kohe pärast nähtuse avastamist, sealjuures tahkiseteooria laboris töötati kolme mudeli kallal.

PERKOLATIIVSE FAASIERALDUSE MUDEL valmis koostöös kolleegidega Stuttgarti Ülikoolist: pakuti välja mehhanism, mille järgi kõrgtemperatuurne ülijuhtivus tekib tänu spinn-polaronide moodustumisele ja perkolatiivsele faasieraldusele.

Kõrgtemperatuurse ülijuhtivuse üheks lähtematerjaliks on antiferromagnetiliselt korrastatud vaskoksiidid. Kui neid legerida/oksüdeerida, tekivad CuO_2 tasandis laeng-augud. Aukude ümber moodustuvad väikesed ferromagnetiliselt korrastatud spinnidega klastrid – spinn-polaronid/ferroonid. Aukude kontsentratsiooni suurendamine viib klastrite kattumiseni, nii et tekib perkolatsioonivõrk. Allpool kriitilist temperatuuri T_c saab võimalikuks ülijuhtivus perkolatsioonivõrgu piires. Väljaspool perkolatsioonivõrku säilitab aine oma algse faasi. Selle mehhanismi järgi tekitatakse mikroskoopilise ulatusega, tugevalt mittehomoogenne elektronseisund (siin on oluline erinevus BCS ülijuhtivusmehhanismist, milles on homogeenne elektronseisund kogu kristalli/metalli ulatuses). Need ideed ja arvutustulemused stimuleerisid rea eksperimentide korraldamist eelkõige Saksamaal ja Šveitsis. Aukklastreid ja vastavat faaside eraldumist jälgiti erinevatel meetoditel: magnetakistuse ja juhtivuse mõõtmisel, elektron- ja tuumamagnetresonantsis, neutronhajumises jne. Tulemusi publitseeriti ühisartiklitenä, milles kaasautorina osales ka kõrgtemperatuurse ülijuhtivuse avastaja K. A. Müller. Kujunes uurimissuund, millele pühendati kolm rahvusvahelist nõupidamist üldnimelga “Faaside eraldumine kupraatülijuhtides” (Erices, Itaalias 1992 ja 1995 ning Cottbusis, Saksamaal 1993).

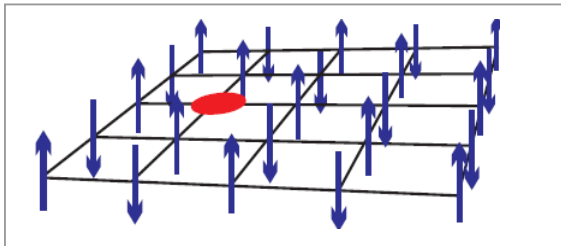
TJ-MUDELIT uuriti koostöös Chemnitz ja Krasnojarski ülikoolidega. CuO_2 tasandit saab lihtsustatult kirjeldada tJ-mudeli abil, mis lähtub kahe mõõtmelisest võrest, igas sõlmes vaid üks orienteeritud spinniga elektron. Erinevate elektronide spinnid on antiferromagnetilises korrastuses (joonis 3). Teatavasti lubab Pauli printsiip kaks elektroni ühe seisundi kohta. Siin on aga võre n-õ poolenisti täidetud, kuna elektronide vaheline tugev tõukejõud takistab teisel elektronil hõivata juba okupeeritud võresõlme. Kui võres on tekitatud augud, saavad elektronid liikuda pingevabalt tüh-



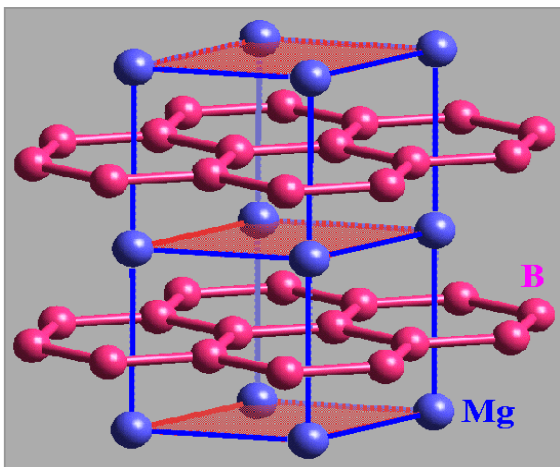
Joonis 2. Näide kõrgtemperatuursete ülijuhtide – vaskoksiidide/kupraatide – kohta: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c=92$ K). Ülijuhtivus toimub sinistel tasanditel.

jale kohale kiirusega t . Naaberelektronid säilitavad sealjuures oma antiferromagnetilise korrastuse spinnidevahelise seosetugevusega J . Kuna aga liikuva elektronid rikuvad magnetilist korrastust, siis esindavad t ja J kaht konkureerivat interaktsiooni. Üheks aktiivselt diskuteeritud ülijuhtivuse mehhanismiks on laengukandjate paaride teke (paardumine) magnetergastuste vahendusel. Näidati, et tJ-mudelis see mehhanism ei anna ülijuhtivust. Küll aga põhjustab aukude-magnetergastuste interaktsioon laengukandjate spektri tugeva muutuse, mis tõstab oluliselt siirdetemperatuuri T_c , kui paardumisse lülitatakse foononid.

MITMETSOONILISES MUDELIS (ideeliseks eelkäijaks ferroelektrikute faasisiirde vibroonteooria) tekib mitme piluga ülijuhtiv korrastus tänu tsoonidevahelisele elektron-elektron-interaktsioonile. Tsoon-



Joonis 3.
tJ-mudelis konkureerib augu liikumine antiferromagnetismiga (nooded – elektronide spinnid).



Joonis 4.
MgB₂ kristallivõre struktuur.

nidevahelise mehhanismi erinevaid versioone rakendati nii vaskperovskiitide kui ka fullereen- ja grafiitühendite ülijuhtomaduste kirjeldamiseks. Mudelis eeldatakse, et ülijuhtivuse saavutamiseks vajalik dopeerimismenetlus mõjutab alusmaterjali elektronispektrit niivõrd tugevalt, et tekivad ning arenevad uued “defektsüsteemi” elektrontsoonid. Ühtlasi avaneb dopeerimise mõjul tsoonidevaheline paardumiskanal vähehäiritud põhiaine ja defekt-alamsüsteemi vahel. Tehtud arvutused kupraatide käitumise kohta kogu dopeerimiskaala

ulaulses on kvalitatiivses kooskõlas katseandmetega “tüüpilise” kupraatülijuhi jaoks.

Vaieldamatult on tõestatud ülijuhtiva seisundi kahepiluline iseloom MgB₂-s. Ülijuhtivuse avastamisest selles väga lihtsa kristallstruktuuriga ühendis ootamatult kõrge siirdetemperatuuriga 39 K teatati 2001. aasta alguses. Tehtud teoreetiline eeltöö võimaldas sellele avastusele kiiresti reageerida ning paralleelselt mitme teise uurimisrühmaga töötati Tartus välja magneesiumdiboriidi ülijuhtivuse mitmekanaliline mudel, kus on võetud arvesse nii tsoonisisene kui ka tsoonidevaheline interaktsioon. Loodud teooria võimaldas leida MgB₂ ülijuhtivuskarakteristikud kooskõlas eksperimendiga ja seletas siirdetemperatuuri sõltuvust MgB₂ sugu- ja seguühendite koostisest. Töödetsükli “Magneesiumdiboriidi ülijuhtivuse mehhanism” eest määrati Nikolai Kristoffelile ja Teet Ördile 2004. aastal Eesti Vabariigi teaduspreemia.

Lõpetuseks ei saa jätta märkimata, et vaatamata ulatuslikule uurimistöele, mis on selgitanud kupraatülijuhtide omadusi, kõrgtemperatuurse ülijuhtivuse mehhanismi kohta puudub seni üldtunnustatud, lõpliku eksperimentaalse kinnitusega teooria.

KOKKUVÕTE

Kaasaja teadus, füüsika eelkõige, on teoriapõhine, mida arendavad professionaalsed kollektiivid. Ammu on minevikku taandunud see aeg, kui üksikharrastaja sai teha märkimisväärse panuse teadusesse. Tahkisteoreetikutel läks korda kujundada oma nägu, mis on leidnud tunnustust rahvusvahelise teadusüldsuse poolt. Omandatud kvalifikatsioon võimaldab töötada kaasaegse teaduse tasemel, kiirelt lülitudes aktuaalsetesse probleemidesse. Alustades kristallide lisanditsentrite teooriast on jõutud laia uurimisväljani – vaakumkvantefektidest ja ebatavaliste kiirte optikast kõrgtemperatuurse ülijuhtivuseni. Siia mahuvad nii korrastatud kui ka korrastamata süsteemid, mida sondeeritakse välk- ja timmlaseritega nähtava valguse alas ning sünkrotronkiirgusega resonantsis tuumasiiretega. Madalad ja ülimalad temperatuurid on nõudnud protsesside käsitlemist kvant-

teooria raames, mis rakenduses tahkistele vajab pidevat täiustamist. Tugevate laserergastuste tekitatud uut tüüpi mittelineaarsete nähtuste lahtiseletamisega on kaasnenud omakorda teoreetiku töövahendi – matemaatiliste meetodite – arendus. Saadud tulemused on avaldatud mitmesajast CC-publikatsioonis, valminud nii kohapeal kui koostöös väliskolleegidega, ja ette kantud arvukatel rahvusvahelistel teaduskonverentsidel. Arvukas on ka töörühma osalusel läbiviidud teadusürituste – rahvusvaheliste ja omaaegsete üleliiduliste – nimekiri. Töörühm ise ei ole kunagi olnud arvukas (kümnekond püsiliiget + aspirandid/doktorandid), tuumiku säilides läbi aegade.

Pilk tulevikku? Kui 20. sajandi teine pool kujunes pooljuhtide ja laserite sajandiks, siis 21. sajandit nähakse nanotehnoloogia sajandina. Nano (pikkuse- ja ajaühikute eesliitena tähistades üht miljardikku (10^{-9})) on lühike sõna suure potentsiaaliga. Nanotehnoloogia, laskudes biomolekulide mõõtemeni, vajab teoreetilisi mudeleid, millega tegelevad tahkisteoreetikud. See on kapital, mida saab investeerida tulevikku. Kerkib küsimus tööjätkajatest, sest noori tuleb teadusesse vähe. Tea-

duses saab tegijaks olla vaid professionaal, kelle koolitamine näiteks füüsikas on aastatepikkune protsess. Füüsik-teoreetik ei asenda numbreid valmis valemeisse, vaid peab konstrueerima füüsikalise nähtuse mudeleid ja viima läbi keerulisi mittestandardseid simulatsioone arvutil, kusjuures väljapaistev tulemus ei ole garanteeritud. Ettevõtlik ja võimekas noor inimene otsib tänapäeval väiksema vaevaga märksa suurema sissetulekuga tegevusala. Jääb vaid loota, et ühiskond leiab võimaluse piisavalt toetada noori, kes on valmis vastu võtma teaduse väljakutse.

Autor tänab abi eest materjali kokkupanekul Karl Rebast ja Inna Rebast (foononvaba joon), Nikolai Kristoffelit, Teet Ördi ja Peet Konsinit (faasi-siirded ja ülijuhtivuse mitmetsooniline mudel), Aleksei Šermanit (tJ-mudel ja ülijuhtivus), Vladimir Fedossejevit (singulaaroptika), Mati Haasi (gamma-spektroskoopia), Vladimir Hižnjakovi (kvantteooria, foononvaba joon, kõrgetemperatuurse ülijuhtivuse perkolatsioonimudel), Matti Selga (mittehäiritusliku kvantteooria rakendus Xe kristallile). Teksti kriitilise arutelu eest kuulub tänu Olev Sillale.