

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

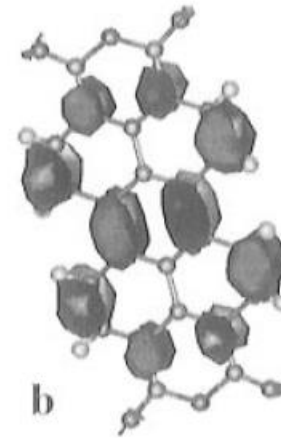
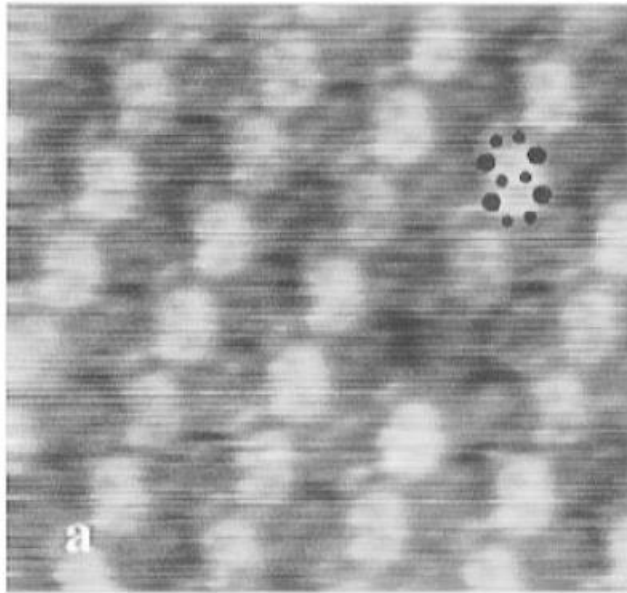
Лекция 2

Физика химической связи

Основные методы исследования структуры КС

- Рентгеновские методы: дифракция (РСА) и рассеяние, отражение
- Просвечивающая (сканирующая) электронная микроскопия - ПЭМ (СЭМ)
- Зондовая микроскопия (туннельная, атомно-силовая)
- Нейтронография

Сканирующая туннельная микроскопия



100 Å

Оптические методы исследования КС

- Спектроскопия поглощения (отражения)
- Эллисометрия
- Фотолюминесценция
- ИК и КР спектроскопия
- Методы «возбуждение-зондирование»
-

План курса

- Физика химической связи.
- Кристаллы.
- Колебания решетки.
- Теплоемкость и теплопроводность.
- Свободный электронный газ.
- Электроны в кристаллах. Зонная модель. Экситоны.

- промежуточная отчетность: контрольные
- домашние задания
- обязательные доклады по выбранной теме
- итоговая отчетность: зачет

Презентации и программа «в облаке»

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 2

Физика химической связи

Физика химической связи

- Ковалентная связь. Метод молекулярных орбиталей. Метод валентных связей. Гибридизация орбиталей.
- Ионная и металлическая связи.
- Межмолекулярные связи.

1. Ч. Коулсон, Валентность, 1965
2. Дж. Маррел, С.Кеттл, Дж. Теддер, Химическая связь, 1980
3. Р. Фейнман, Фейнмановские лекции по физике, Квантовая механика

Метод молекулярных орбиталей

Нобелевская премия по химии 1966 г.



Robert Sanderson Mulliken
1896 — 1986

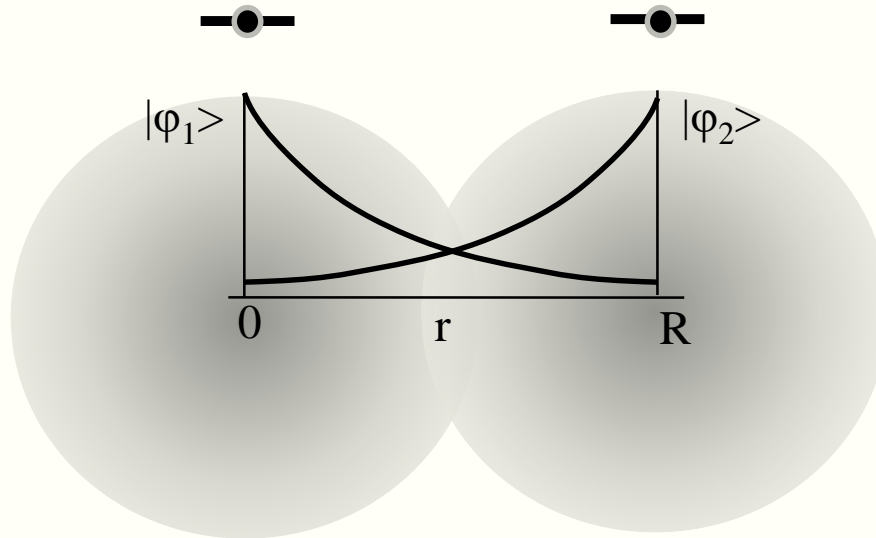
"за фундаментальную работу по химическим связям и электронной структуре молекул, проведенную с помощью метода молекулярных орбиталей"

Метод молекулярных орбиталей

- Что такое молекулярная орбиталь (МО)?
 - линейная комбинация атомных орбиталей (Mulliken, 1932)
- Что такое атомная орбиталь?
 - волновая функция атома (координатная часть)
- Основание для введения МО?
 - *принцип суперпозиции в квантовой физике*

Метод молекулярных орбиталей

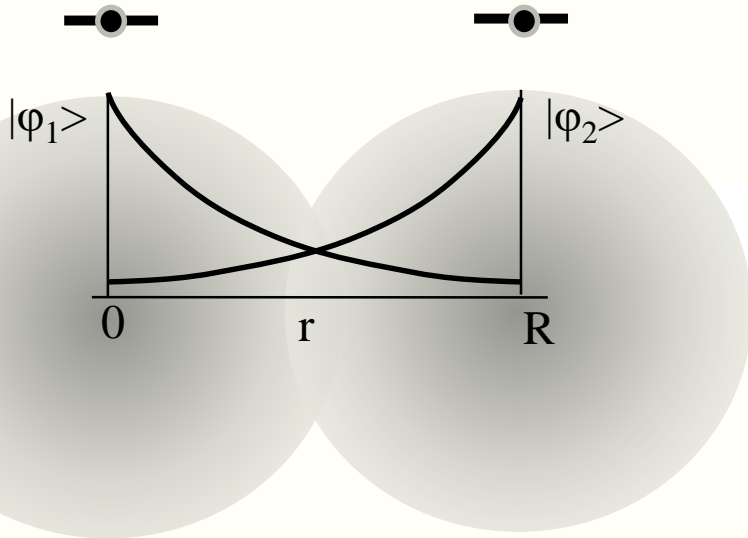
связь одноэлектронная!



- Приближения
 - один изолированный уровень у атома (радикала, иона)
 - (вырожденные уровни)
 - нет отталкивания электронов

Метод МО для H_2

(более общо: пара радикалов, радикал и ион)



$$\mathcal{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a}}_{H_0} - \underbrace{\frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}}_V = H_0 + V$$

$$H_0 |\varphi_1\rangle = E_0 |\varphi_1\rangle$$

$$H_0 |\varphi_2\rangle = E_0 |\varphi_2\rangle$$

$$H = H_0 + V$$

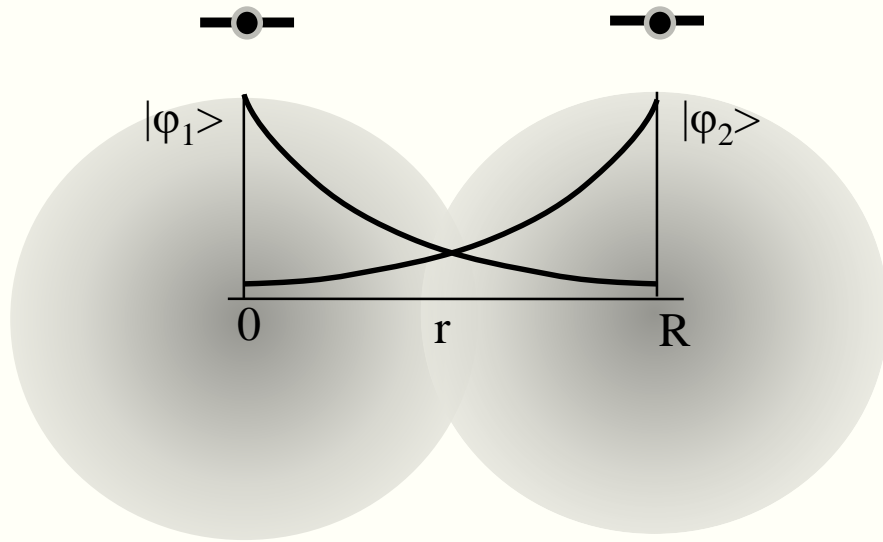
$$H|\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad E - ?$$

Как найти решение?

- теория возмущения для вырожденного случая

$$\text{МО} \quad |\psi\rangle = c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle$$

Метод МО для H_2 : параметры задачи



$$\mathcal{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a}}_{H_0} - \underbrace{\frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}}_V = H_0 + V$$

$$H_0 |\phi_{1,2}\rangle = E_0 |\phi_{1,2}\rangle, \quad H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

$\langle \phi_{1,2} | \phi_{1,2} \rangle = 1$, нормировка

$\langle \phi_{1,2} | \phi_{2,1} \rangle = S$, интеграл перекрытия

недиагональный матричный элемент V :

$\langle \phi_{1,2} | V | \phi_{2,1} \rangle = \beta$ —резонансный (обменный) интеграл

диагональный матричный элемент V :

$\langle \phi_{1,2} | V | \phi_{1,2} \rangle = 0$ — пренебрегаем, почему?

Метод МО для гомоядерной молекулы (H₂): расчет

$$H|\psi\rangle = E |\psi\rangle, |\psi\rangle = c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle, H = H_0 + V$$

$$\langle\varphi_{1,2}| \parallel (H_0 + V) (c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle) = E (c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle)$$

$$H_0 |\varphi_{1,2}\rangle = E_0 |\varphi_{1,2}\rangle, \langle\varphi_{1,2}| \varphi_{1,2}\rangle = 1, \langle\varphi_{1,2}| \varphi_{2,1}\rangle = S$$

$$\langle\varphi_{1,2}| V | \varphi_{2,1}\rangle = \beta, \langle\varphi_{1,2}| V | \varphi_{1,2}\rangle = 0$$

$$(E - E_0)^2 = (\beta E - S E + S E_0)^2$$

$$E = E_0 \pm \frac{\beta}{1 \pm S}$$

$$S \ll 1, E = E_0 \pm \beta$$

Метод МО для H_2 : решение

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle, |\psi\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle, H = H_0 + V$$

$$E = E_0 \pm \frac{\beta}{1 \pm S}$$

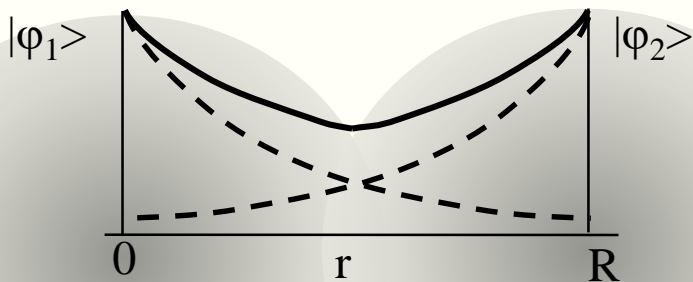
$$S \ll 1, E = E_0 \pm \beta$$

Каковы МО (волновые функции)?

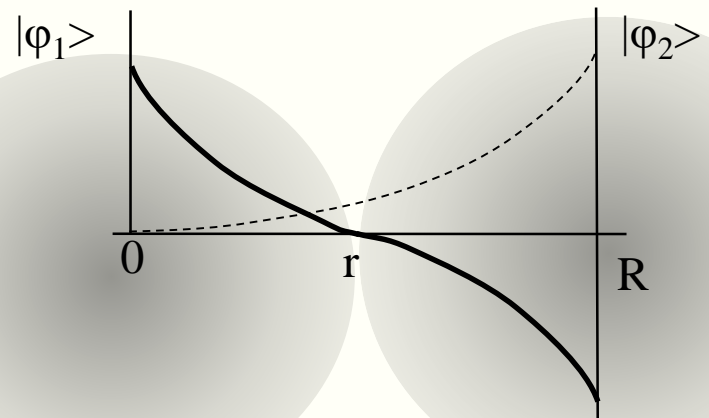
квадратное (секулярное) уравнение имеет два решения $c_1 = \pm c_2$

$$|\psi\rangle = c_1|\varphi_1\rangle \pm c_2|\varphi_2\rangle \sim |\varphi_1\rangle \pm |\varphi_2\rangle$$

$$|\psi_+\rangle \sim |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle$$



$$|\psi_-\rangle \sim |\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle$$

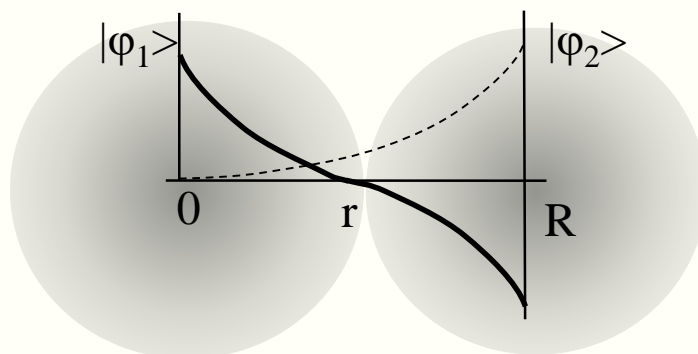


Где ниже энергия? Для состояния $|\psi_+\rangle$ или $|\psi_-\rangle$?

Метод МО для H_2 : решение

$$E = E_0 \pm \frac{\beta}{1 \pm S}$$

$$S \ll 1, E = E_0 \pm \beta$$

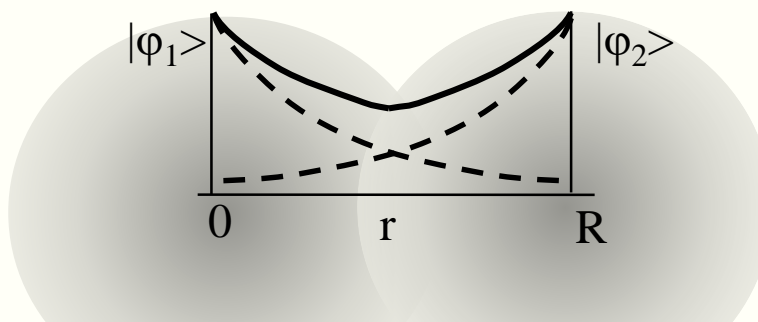


разрыхляющая
или антисвязывающая МО
“ $s - s \rightarrow \sigma^*$ ”

— $E = E_0 - \beta, |\psi_- \rangle \sim |\phi_1 \rangle - |\phi_2 \rangle$



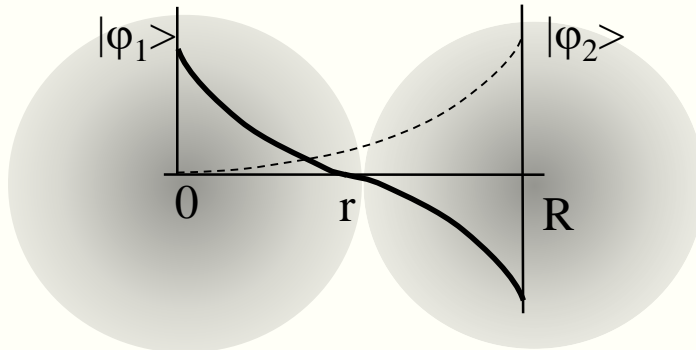
— $E = E_0 + \beta, |\psi_+ \rangle \sim |\phi_1 \rangle + |\phi_2 \rangle$



связывающая МО:
“ $s + s \rightarrow \sigma$ ”

Метод МО для H_2 : заполнение электронами МО

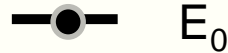
σ^* антисвязывающая МО



Какова энергия связи?

- иона H_2^+ β
- H_2 2β
- He_2 0

$$E = E_0 - \beta, |\psi_{-}\rangle \sim |\phi_1\rangle - |\phi_2\rangle$$

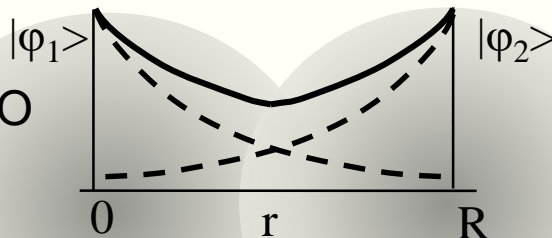


E_0

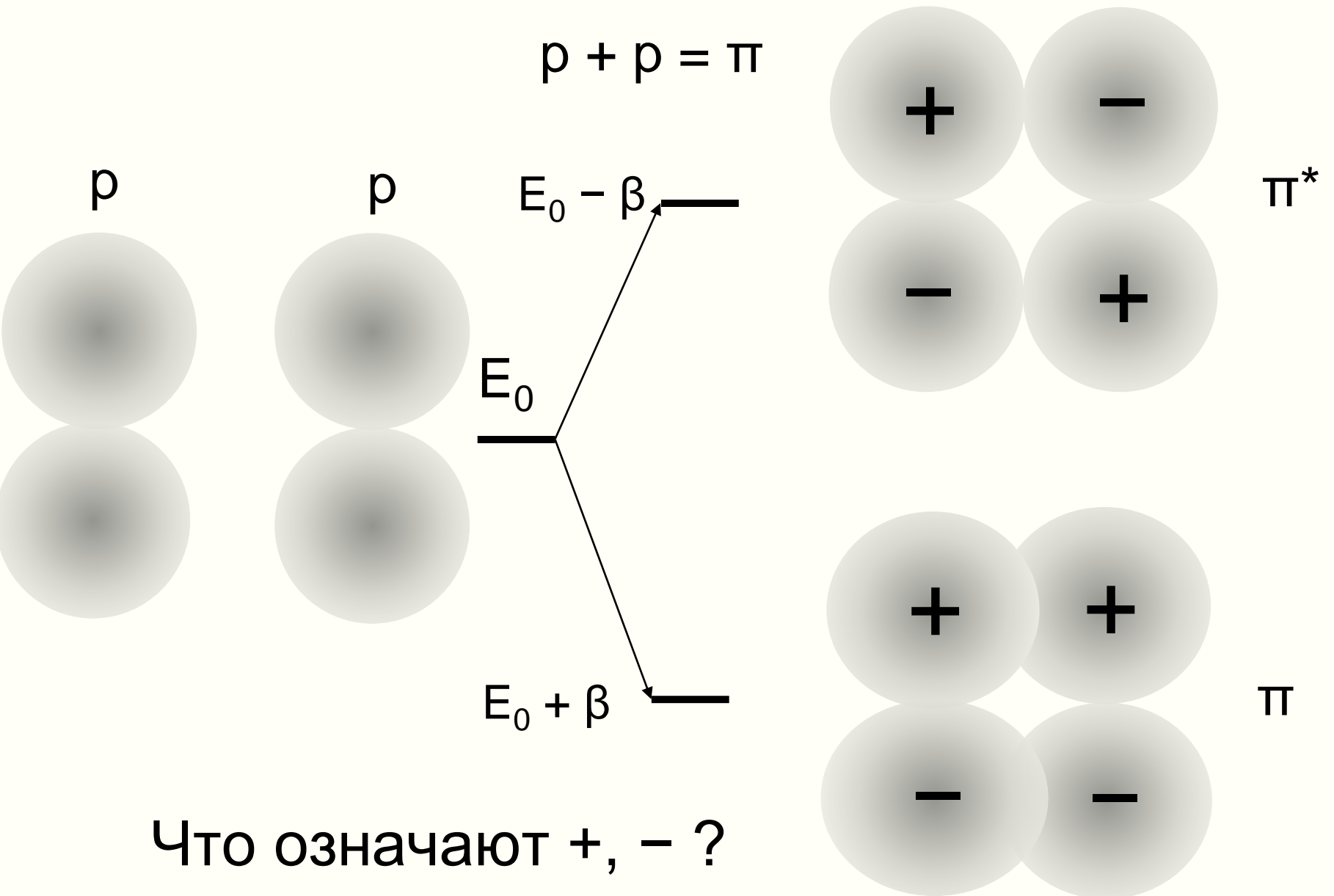
$$E = E_0 + \beta, |\psi_{+}\rangle \sim |\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle$$



σ связывающая МО



π-орбитали



Метод МО: учет спина

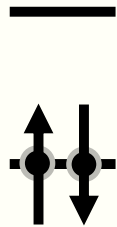
- Многоэлектронная ВФ должна быть антисимметрична по перестановке электронов (фермионы)

Двухэлектронная ВФ (заполненная МО):

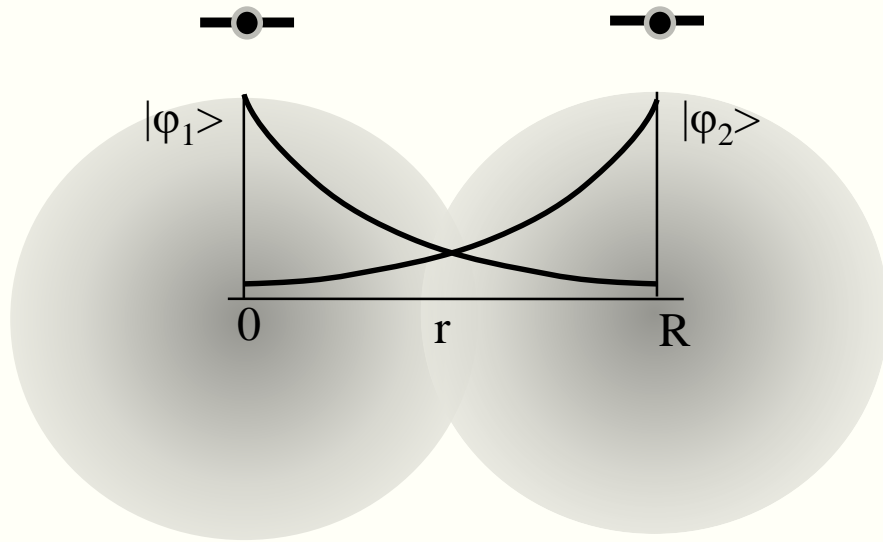
- $\Psi(1,2) = \psi_{\pm}(1) \psi_{\pm}(2) \sim (|\varphi_1\rangle \pm |\varphi_2\rangle) (|\varphi_1\rangle \pm |\varphi_2\rangle) (\uparrow \downarrow) \quad S=0$
координатная часть симметрична, спиновая антисимметрична

Основное состояние:

- Синглет ($S=0$): низкая химическая активность, прочная химсвязь (спарены спины)
- Радикал ($S=1/2$): высокая химическая активность



Метод МО для H_2 : параметры задачи



$$\mathcal{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a}}_{H_0} - \underbrace{\frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}}_V = H_0 + V$$

$$H_0 |\phi_{1,2}\rangle = E_0 |\phi_{1,2}\rangle, \quad H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

$\langle \phi_{1,2} | \phi_{2,1} \rangle = 1$, нормировка

$\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = S$, интеграл перекрытия

недиагональный матричный элемент V :

$\langle \phi_{1,2} | V | \phi_{2,1} \rangle = \beta$ —резонансный (обменный) интеграл

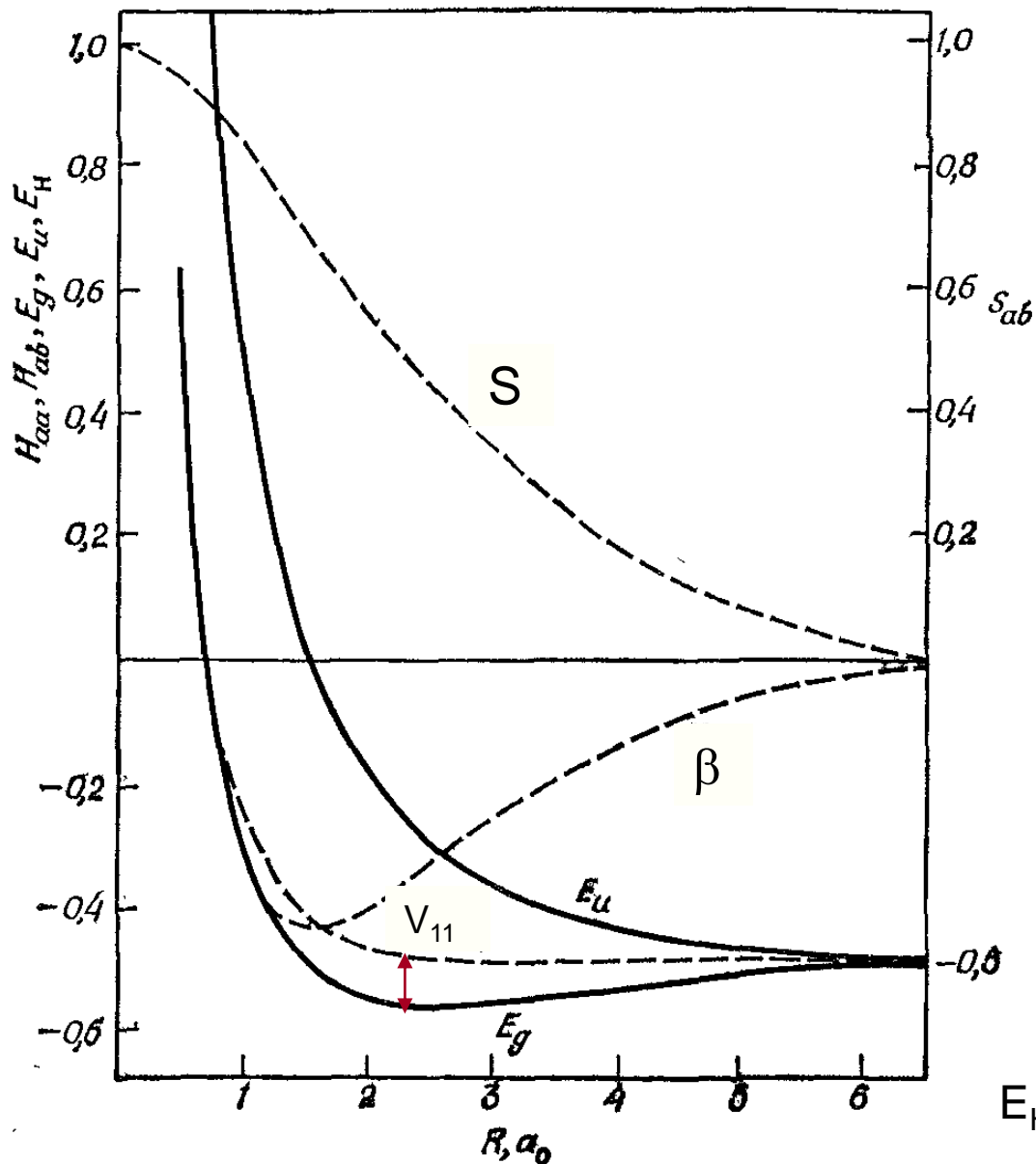
диагональный матричный элемент V :

$\langle \phi_{1,2} | V | \phi_{1,2} \rangle = V_{11} = V_{22}$ выше пренебрегали

ДЗ – провести расчет по МО

- учесть, что диагональный член V_{11} не равен 0

Зависимость энергии от расстояния: метод МО для иона H_2^+



$$E_{g,u} = \frac{V_{11} \pm \beta}{1 \pm S}$$

$$S = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right),$$

$$\beta = e^{-R} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{2} - \frac{7R}{6} - \frac{R^2}{6} \right),$$

$$V_{11} = -\frac{1}{2} + e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R} \right).$$

$$E_H = 27.2 \text{ эВ}$$

Гетероядерная молекула

- Как будет выглядеть уровни энергии?
- Волновые функции?

Контрольные вопросы

- Что такое молекулярная орбиталь?
- Сформулируйте основные приближения метода МО?
- Какие типы молекулярных орбиталей вы знаете?
- Что такое резонансный интеграл?
- Как резонансный интеграл зависит от расстояния?
- Что такое интеграл перекрытия?
- Какова энергия связи молекулы гелия (простейший метод МО)?
- Каково спиновое состояние электронов в основном состоянии молекулы водорода?

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 3

Физика химической связи:
метод валентных связей

Физика химической связи

- Ковалентная связь. Метод молекулярных орбиталей. Метод валентных связей. Гибридизация орбиталей.
- Ионная и металлическая связи.
- Межмолекулярные связи.

1. Ч. Коулсон, Валентность, 1965
2. Дж. Маррел, С.Кеттл, Дж. Теддер, Химическая связь, 1980
3. Р. Фейнман, Фейнмановские лекции по физике, Квантовая механика

Метод валентных связей для H_2 Гайтлера-Лондона (1927 г.)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_A(1) + \mathcal{H}_B(2) + V = H_0 + V$$

$$\mathcal{H}_A(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}},$$

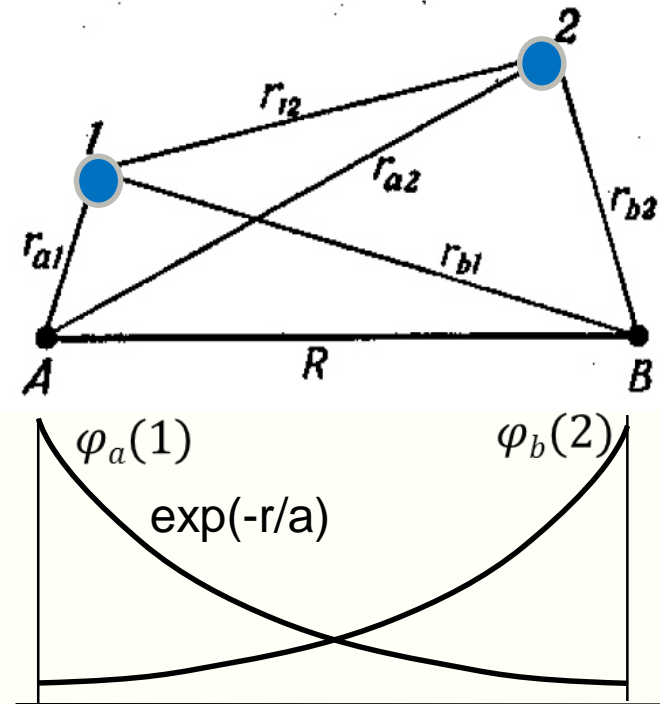
$$\mathcal{H}_B(2) = -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}},$$

$$V = -\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

$$\langle \varphi_a | \varphi_a \rangle = \langle \varphi_b | \varphi_b \rangle = 1$$

$$\langle \varphi_a | \varphi_a \rangle = S$$

$$\psi = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$$



Энергия притяжения:

$$\langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) | V | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle = \frac{e^2}{R} + V_{ee} - 2 \langle \varphi_b(2) | \frac{1}{r_{a2}} | \varphi_b(2) \rangle \approx -0.25 \text{ эВ}$$

Экспериментальная энергия диссоциации: 4.75 эВ (!)

Метод валентных связей для H_2

Гайтлер и Лондон предложили:

$$\psi \sim \varphi_a(1)\varphi_b(2) \pm \varphi_a(2)\varphi_b(1) = |I\rangle \pm |II\rangle \quad \langle I|II\rangle = S^2$$
$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad \langle I|I\rangle = \langle II|II\rangle = 1$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V$$

$$\hat{H}_0 |I\rangle = E_0 |I\rangle = 2R |I\rangle, \quad 2R = 26.2 \text{ эВ}$$

$$\langle I|V|I\rangle \equiv Q \text{ кулоновский интеграл}$$

$$\langle I|V|II\rangle \equiv A \text{ обменный интеграл}$$

$$|\psi\rangle = c_1 |I\rangle + c_2 |II\rangle$$

Метод валентных связей для H_2 (3)

Гайтлер и Лондон предложили:

$$\psi \sim \varphi_a(1)\varphi_b(2) \pm \varphi_a(2)\varphi_b(1) = |I\rangle \pm |II\rangle \quad \langle I|II\rangle = S^2$$

$$\langle I|I\rangle = \langle II|II\rangle = 1$$

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$H = H_0 + V$$

$$H_0|I\rangle = E_0|I\rangle = 2R|I\rangle, \quad 2R = 26.2 \text{ эВ}$$

$$\langle I|V|II\rangle \equiv Q \quad \langle I|V|I\rangle \equiv A$$

$$|\psi\rangle = c_1|I\rangle + c_2|II\rangle$$

$$H|\psi\rangle = c_1 H_0|I\rangle + c_2 H_0|II\rangle + c_1 V|I\rangle + c_2 V|II\rangle = E|\psi\rangle$$

$$\langle I|H|\psi\rangle = c_1 \langle I|H_0|I\rangle + c_2 \langle I|H_0|II\rangle + c_1 \langle I|V|I\rangle + c_2 \langle I|V|II\rangle = c_1 E + c_2 E S^2$$

$$\langle I|H|\psi\rangle: \quad c_1 E_0 + c_2 E_0 S^2 + c_1 Q + c_2 A - c_1 E - c_2 E S^2 = 0$$

$$\langle II|H|\psi\rangle: \quad c_2 E_0 + c_1 E_0 S^2 + c_2 Q + c_1 A - c_2 E - c_1 E S^2 = 0$$

Метод валентных связей для H₂

$$\langle I | H | \psi \rangle: c_1 E_0 + c_2 E_0 S^2 + c_1 Q + c_2 A - c_1 E - c_2 E S^2 = 0$$

$$\langle II | H | \psi \rangle: c_2 E_0 + c_1 E_0 S^2 + c_2 Q + c_1 A - c_2 E - c_1 E S^2 = 0$$

$$\langle I | H | \psi \rangle: c_1 (E_0 + Q - E) + c_2 (E_0 S^2 + A - E S^2) = 0$$

$$\langle II | H | \psi \rangle: c_1 (E_0 S^2 + A - E S^2) + c_2 (E_0 + Q - E) = 0$$

$$E = E_0 + \frac{Q \mp A}{1 \mp S^2} \approx 2R + Q \mp A \quad (S \approx 0)$$

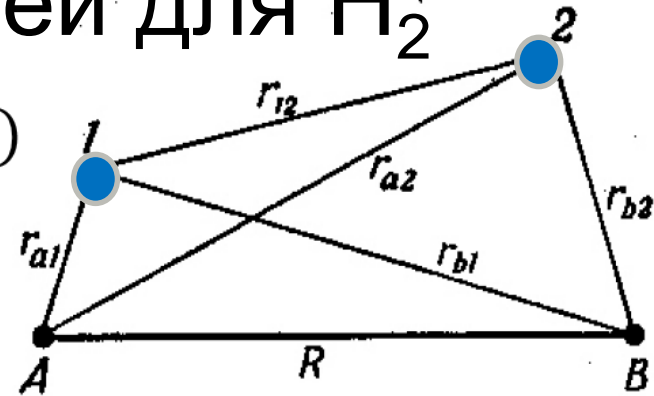
Q – кулоновский интеграл

A – обменный интеграл

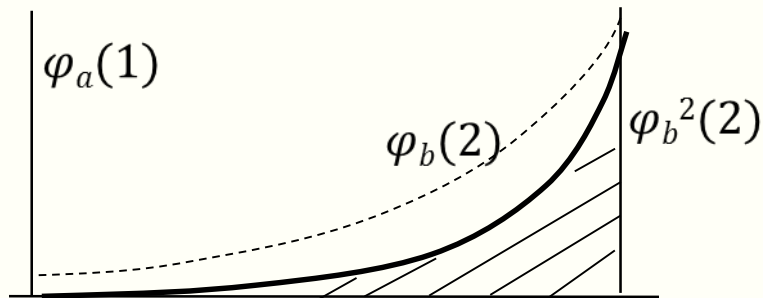
S – интеграл перекрытия

Метод валентных связей для H_2

$$E = E_0 + \frac{Q \mp A}{1 \mp S^2} \approx 2R + Q \mp A \quad (S \approx 0)$$

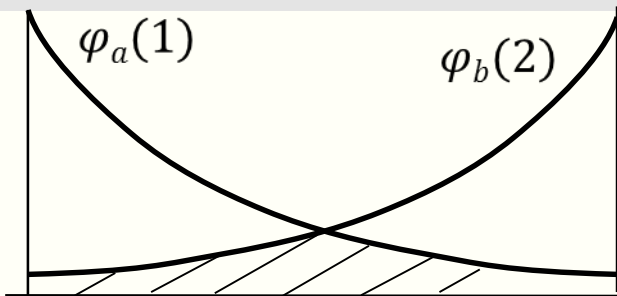


$$Q = \langle \text{I} | V | \text{I} \rangle = \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_a(1) \varphi_b(2) \rangle \approx$$



$$\approx \frac{e^2}{R} - 2e^2 \int d^3r_2 \frac{\varphi_b(2)^2}{r_{a2}} + V_{ee} = -0.25 \text{ эВ}$$

$$A = \langle \text{I} | V | \text{II} \rangle = \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_a(2) \varphi_b(1) \rangle \approx$$



$$\approx \frac{e^2}{R} S^2 - 2e^2 S \int d^3r_2 \frac{\varphi_b(2) \varphi_a(2)}{r_{a2}} + V'_{ee} = -2.9 \text{ эВ}$$

Метод валентных связей для H_2 (Гайтлера-Лондона)

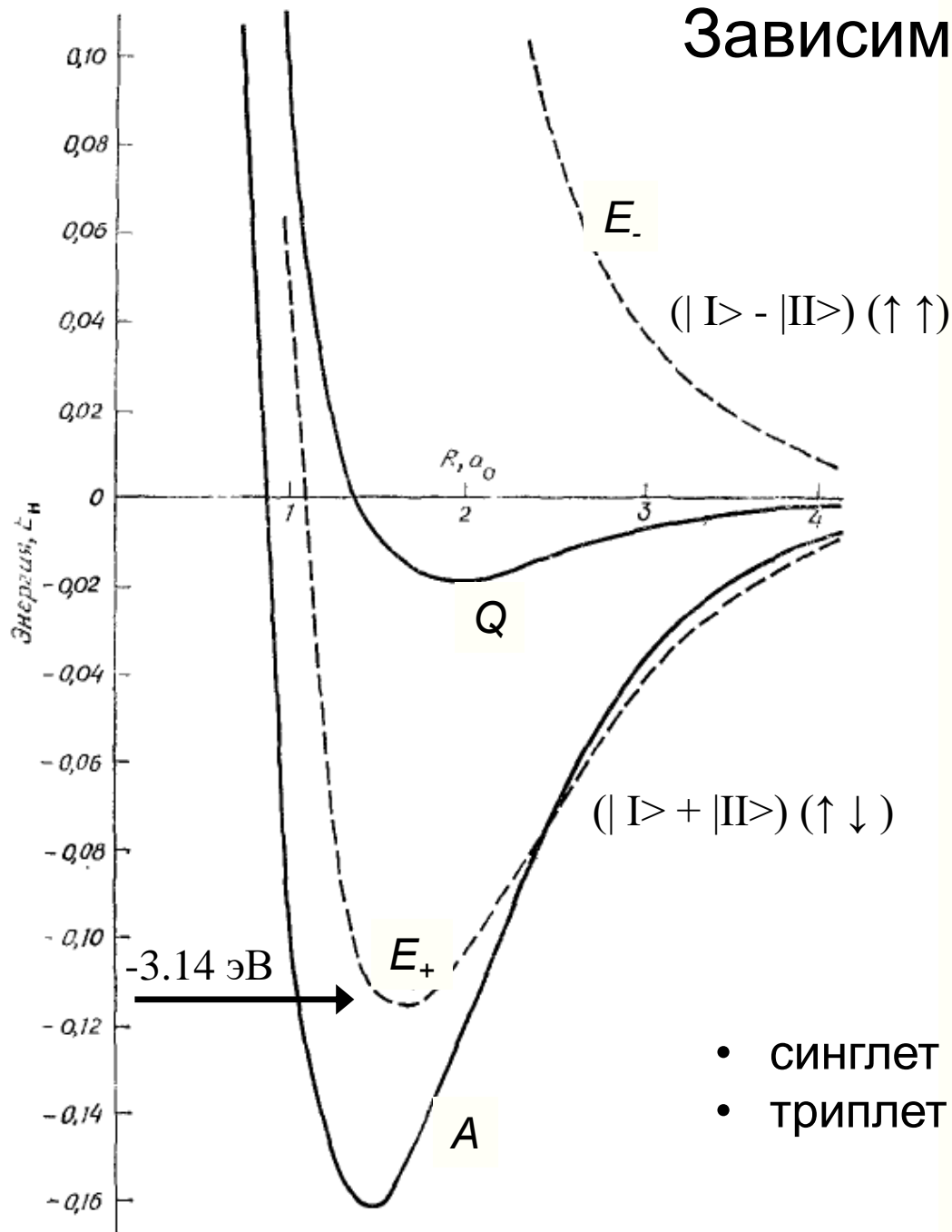
- Притяжение \sim части кулоновской энергии и \sim перекрытию атомных ВФ (орбиталей)
- Энергия связи сильно зависит от R , т.к. $\varphi \sim \exp(-R/a)$

Метод валентных связей для H_2

Учет спина

- ВФ должна быть антисимметрична по перестановке электронов (фермионы)
- $\psi \sim (|I\rangle + |II\rangle) (\uparrow \downarrow) \quad S=0$
- $\psi \sim (|I\rangle - |II\rangle) (\uparrow \uparrow) \quad S=1$

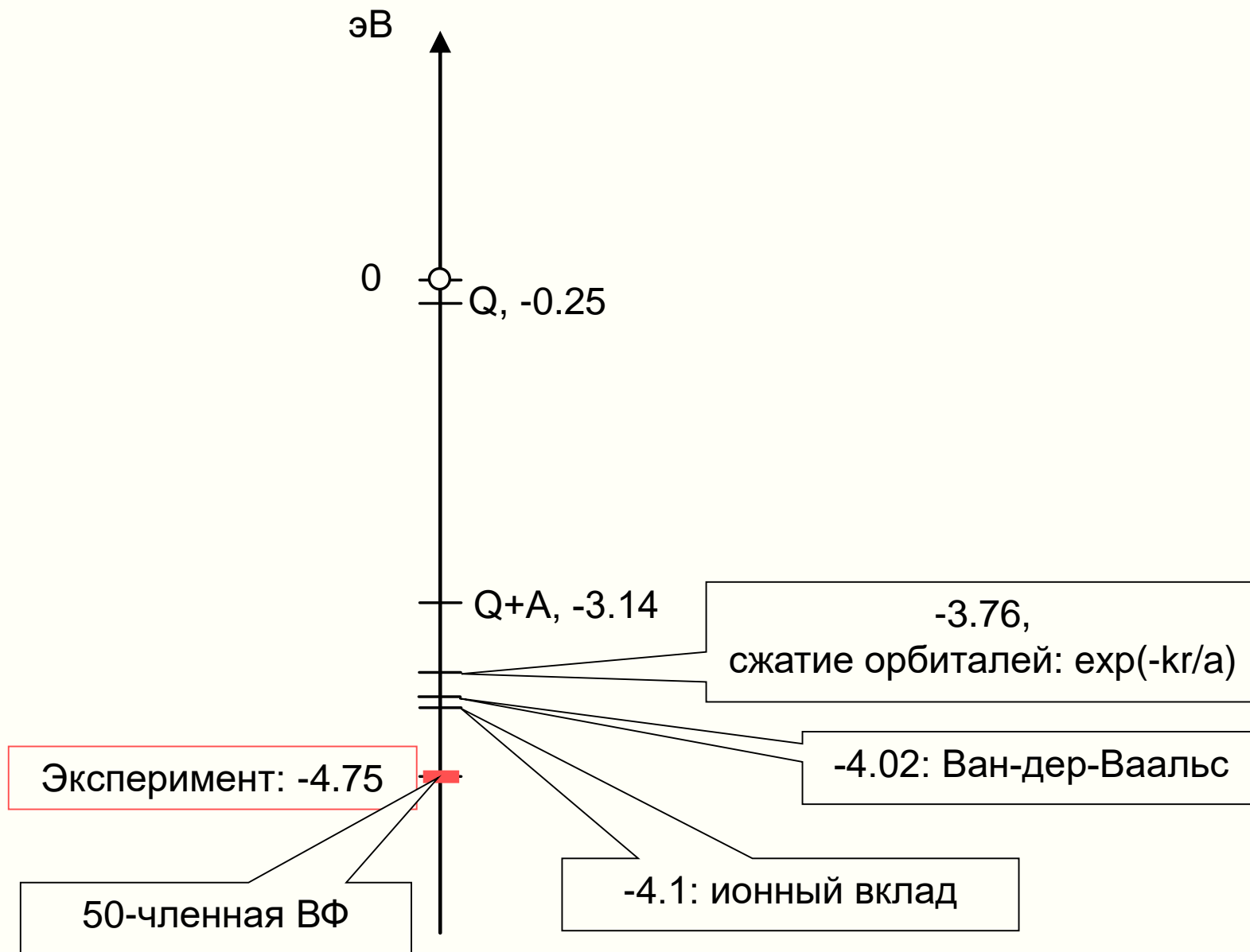
Зависимости энергий от R



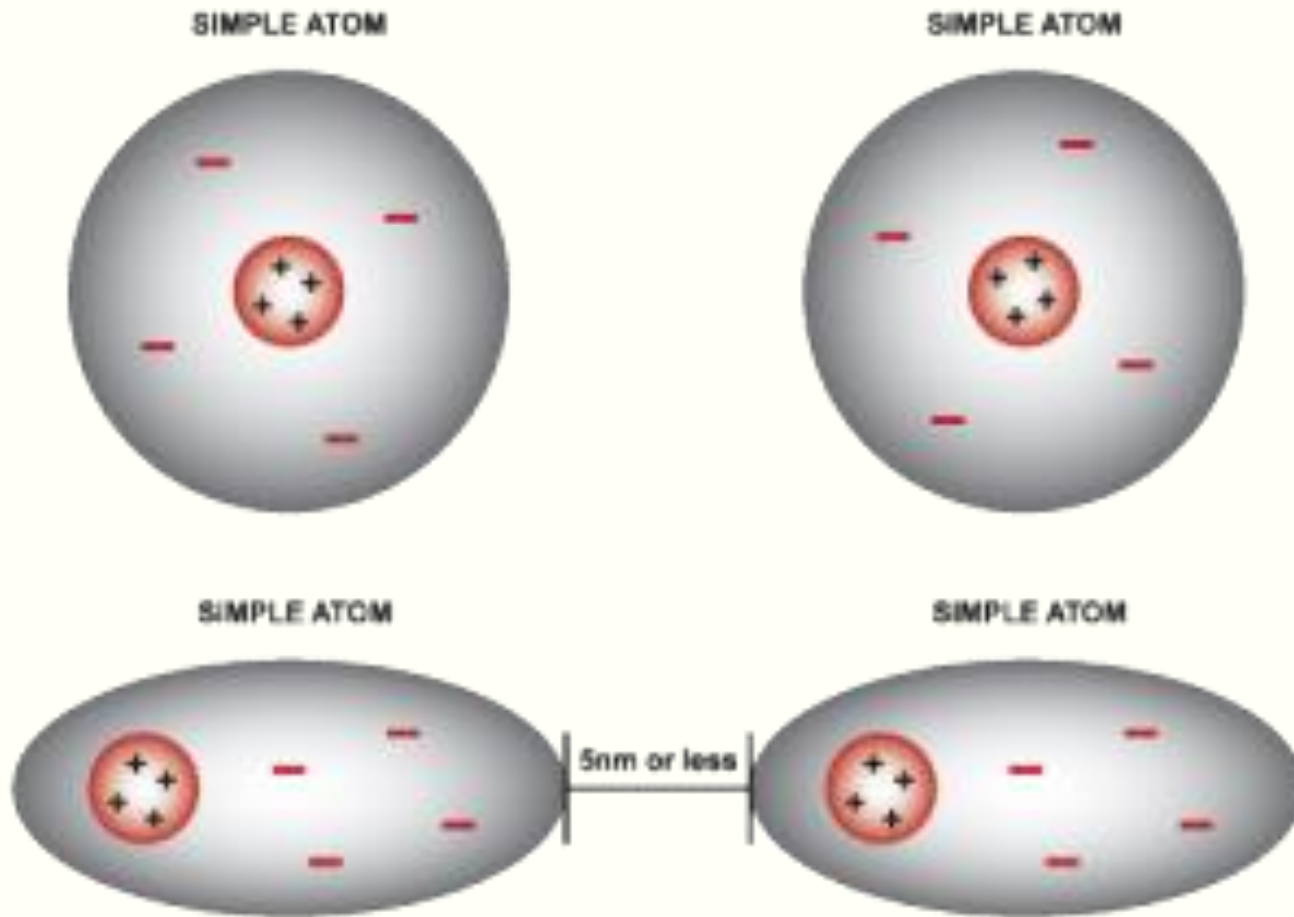
$$E_{\pm} = E_0 + \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2}$$

- синглет ($\uparrow \downarrow$): $E_+ < 0$
- триплет ($\uparrow \uparrow$): $E_- > 0$

Энергия связи в H_2



Дисперсионные (лондоновские) силы ~ 0.01 эВ



$$E \sim -1/r^6$$

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 3

Физика химической связи:
гибридизация орбиталей

Физика химической связи

- Ковалентная связь. Метод молекулярных орбиталей. Метод валентных связей. **Гибридизация орбиталей.**
- Ионная и металлическая связи.
- Межмолекулярные связи.

1. Ч. Коулсон, Валентность, 1965
2. Дж. Маррел, С.Кеттл, Дж. Теддер, Химическая связь, 1980
3. Р. Фейнман, Фейнмановские лекции по физике, Квантовая механика

Гибридизация орбиталей

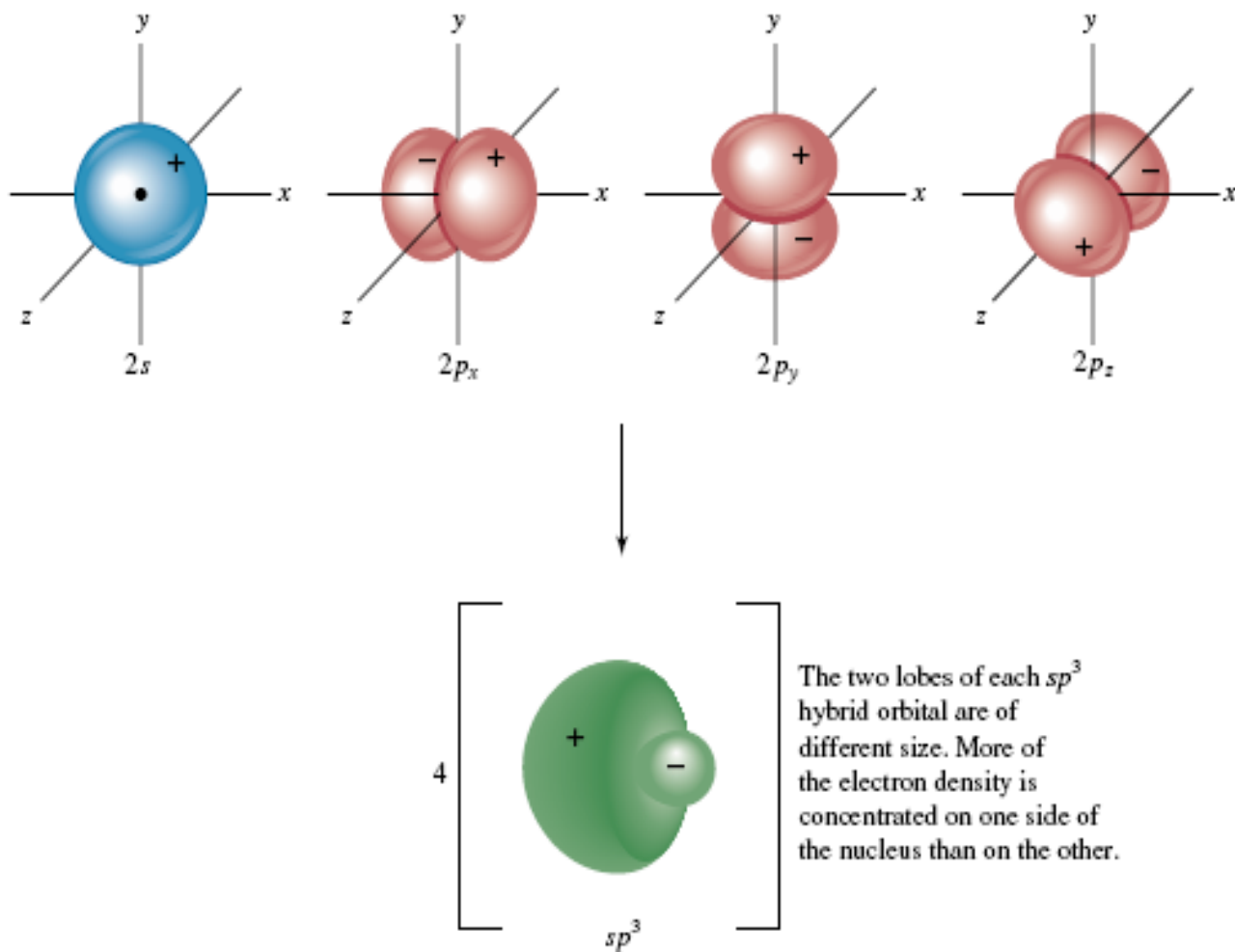


Лайнус Полинг
Linus Pauling
1901-1994

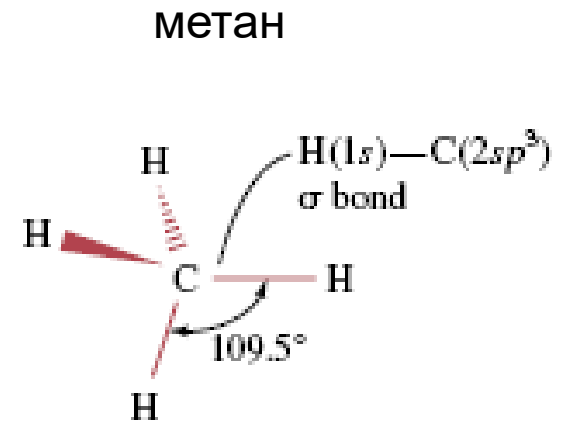
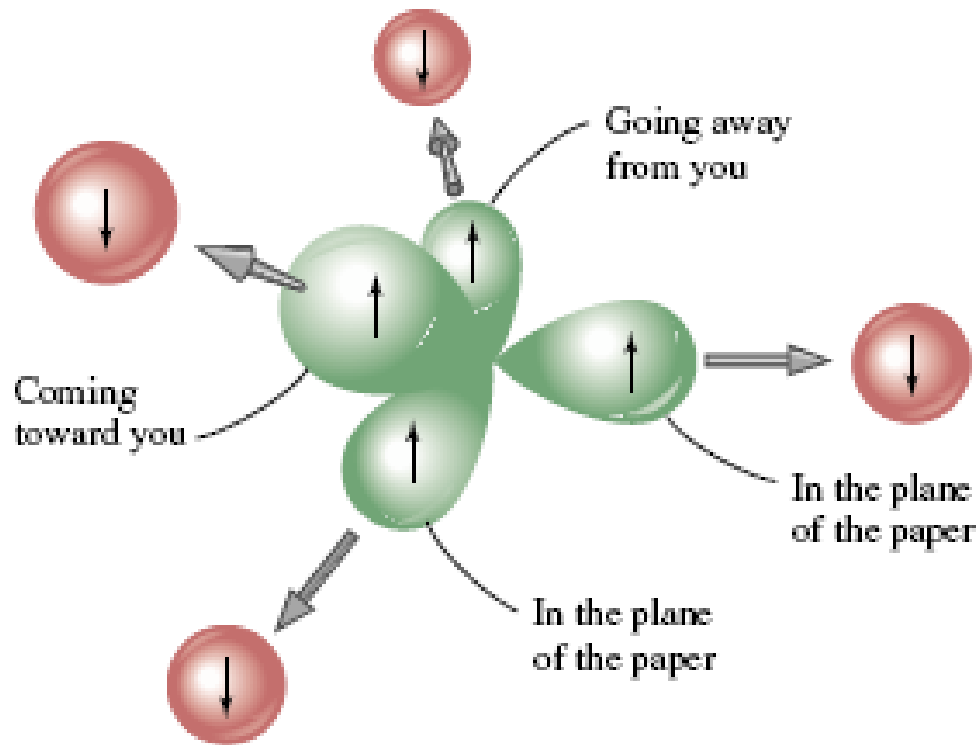
- Ноб.премия 1954 "за изучение природы химической связи и его применение к объяснению строения сложных молекул"
- гибридизация
- шкала электроотрицательности
- открытие α -спирали и β -листа белков (отец молекулярной биологии)
- витамины

Гибридизация орбиталей: sp^3

Combine one $2s$ and three $2p$ orbitals to give four equivalent sp^3 hybrid orbitals:



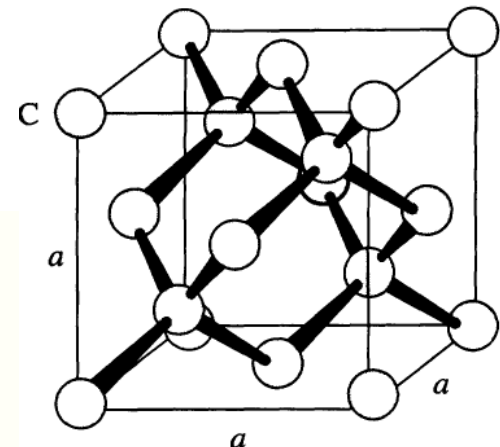
Гибридизация орбиталей: sp^3



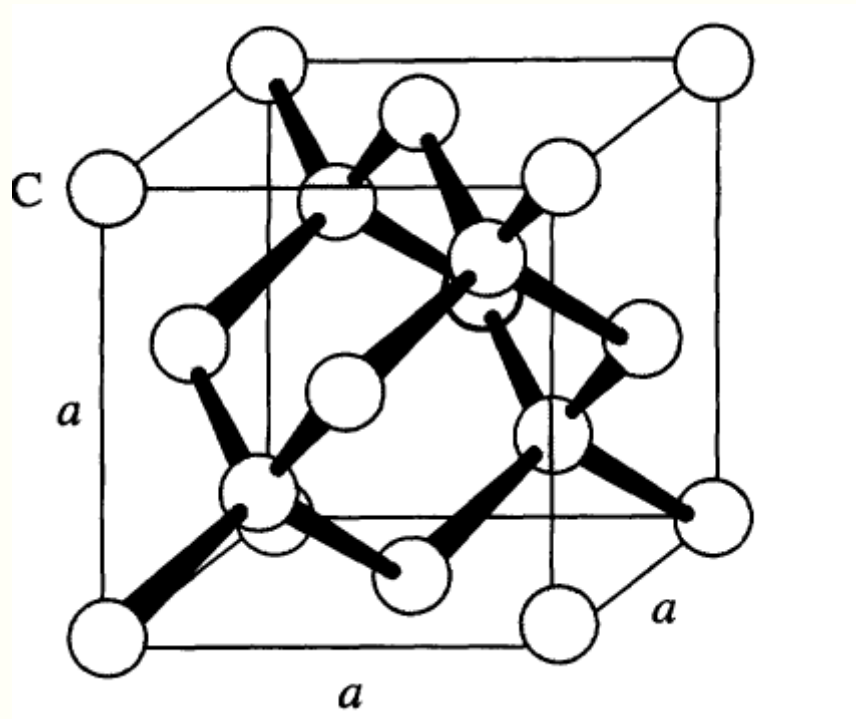
Гибридизация:

- направленная связь
- более сильная (выше эл.плотность)

Алмаз ($T_m=3550\text{ C}$)



Пример гибридизации sp^3 : алмаз



- Энергия C-C связи 3.6 эВ, длина 1.54Å

Физика конденсированных сред

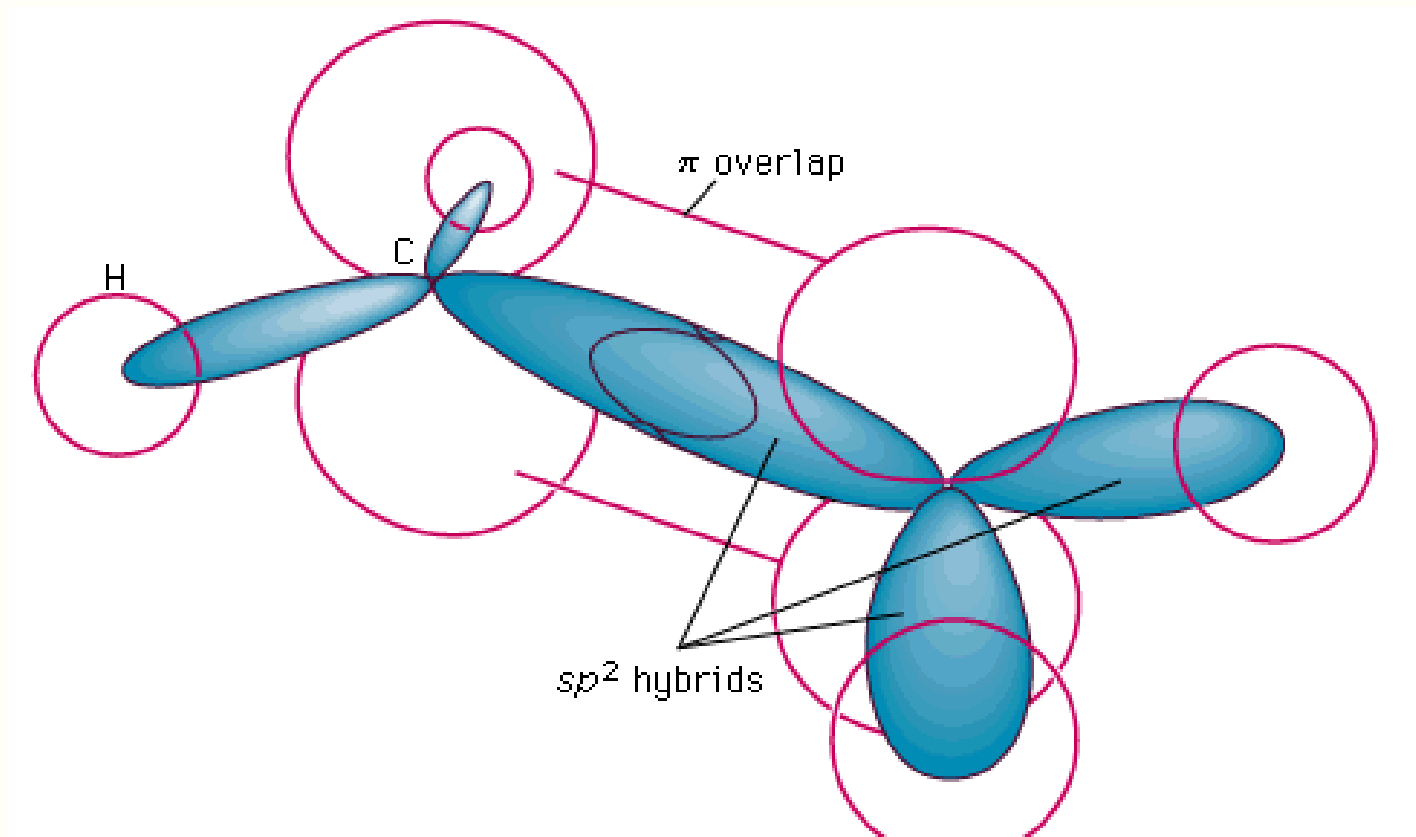
Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 4

Физика химической связи:
гибридизация орбиталей
(продолжение)

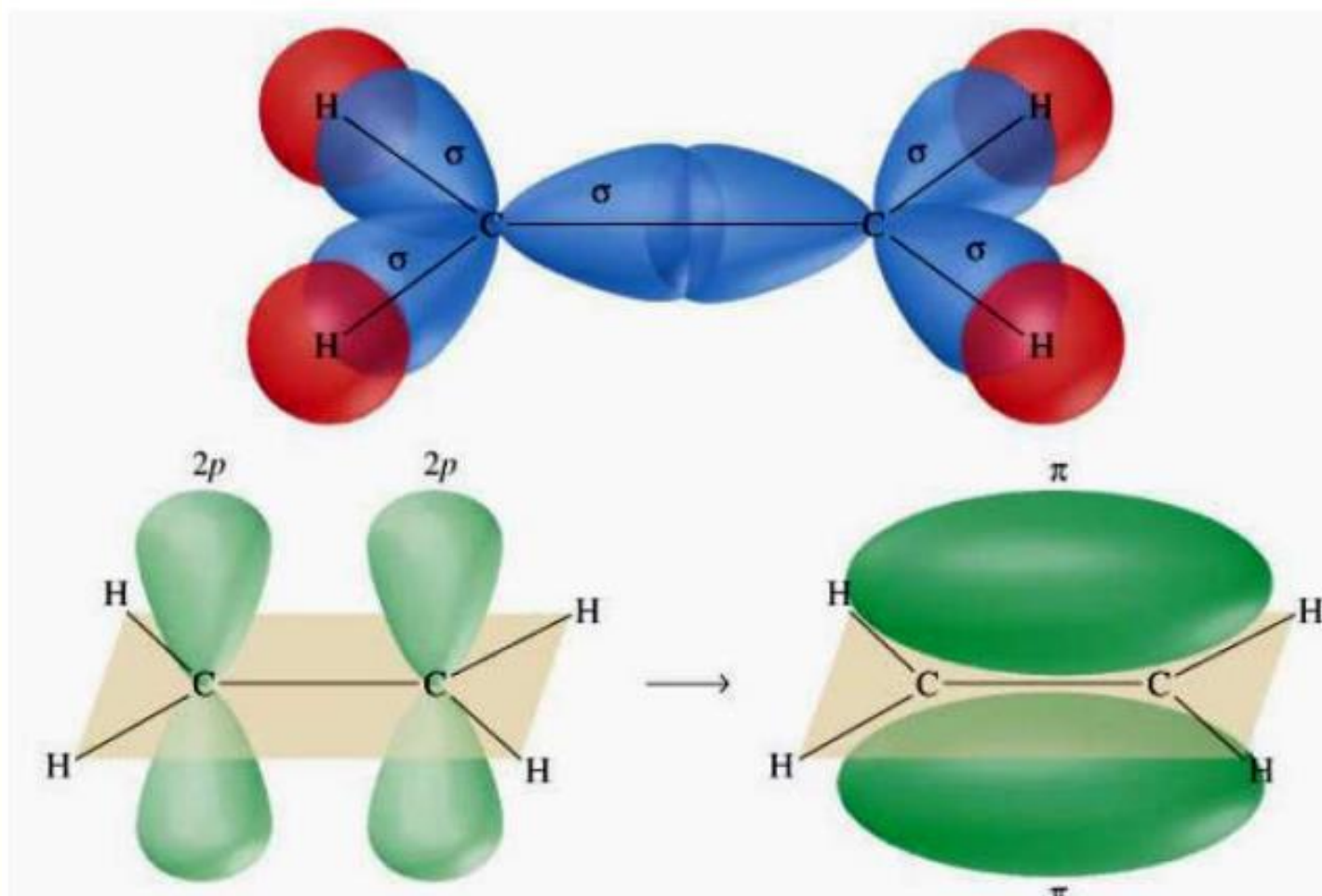
Гибридизация орбиталей: sp^2

Этилен $CH_2=CH_2$

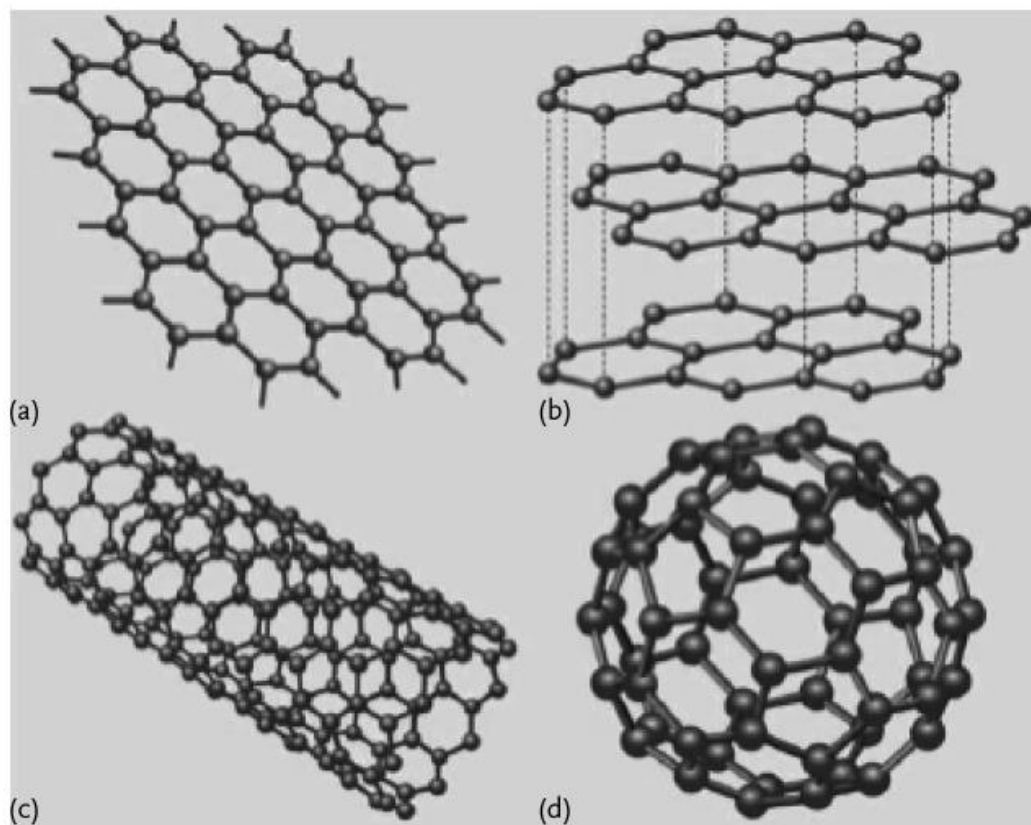
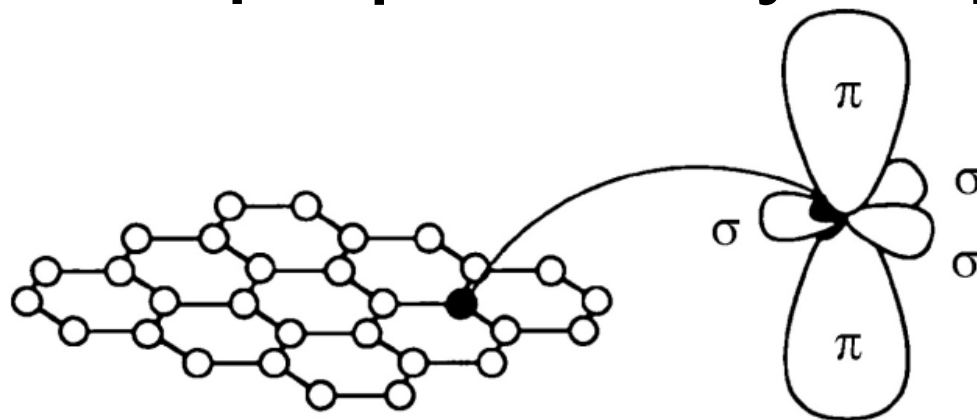


sp -гибридизованные орбитали образуют σ -связь

Напоминание: σ и π - связи



Пример sp^2 : наноуглерод



π-делокализация – полупроводниковые свойства

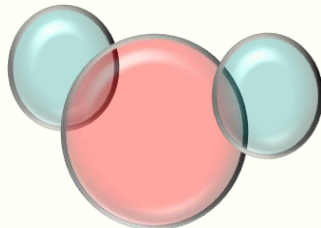


Сравнение методов валентных связей (ВС) и молекулярных орбиталей (МО)

Основные различия

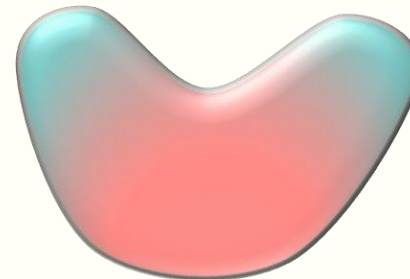
Метод валентных связей

- Атомы в основном сохраняют индивидуальность
- Каждая пара атомов удерживается при помощи одной или нескольких общих электронных пар



Метод молекулярных орбиталей

- Молекула рассматривается как целое, а не как совокупность сохранивших индивидуальность атомов
- Самосогласованное движение e^- в поле друг друга и всех ядер молекулы



ДЗ – сравнить МО и ВС

- Как выглядит выражение для резонансного интеграла в методах МО и ВС?
- Каковы его величины?

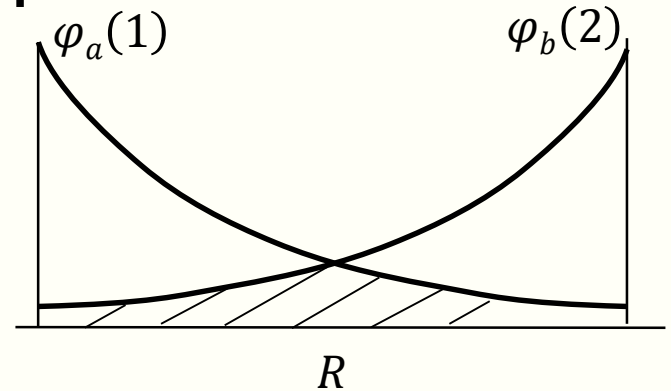
Сравнение методов МО и ВС: ВФ основного состояния

ВС (простейший случай):

$$\psi_{\text{ВС}} \sim \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)$$

МО:

$$\begin{aligned}\psi_{\text{МО}} &\sim [\varphi_a(1) + \varphi_b(1)][\varphi_a(2) + \varphi_b(2)] = \\ &= \underbrace{\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)}_{\psi_{\text{ВС}}} + \underbrace{\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2)}_{\text{ионный вклад}}\end{aligned}$$



В методе **ВС** нет ионного вклада, а в методе **МО** его «много»

$$\text{ВС} + \lambda(\text{МО} - \text{ВС}): \psi \sim \psi_{\text{ВС}} + \lambda [\varphi_a(1)\varphi_a(1) + \varphi_b(2)\varphi_b(2)]$$

$0 < \lambda < 1$, варьируемый параметр

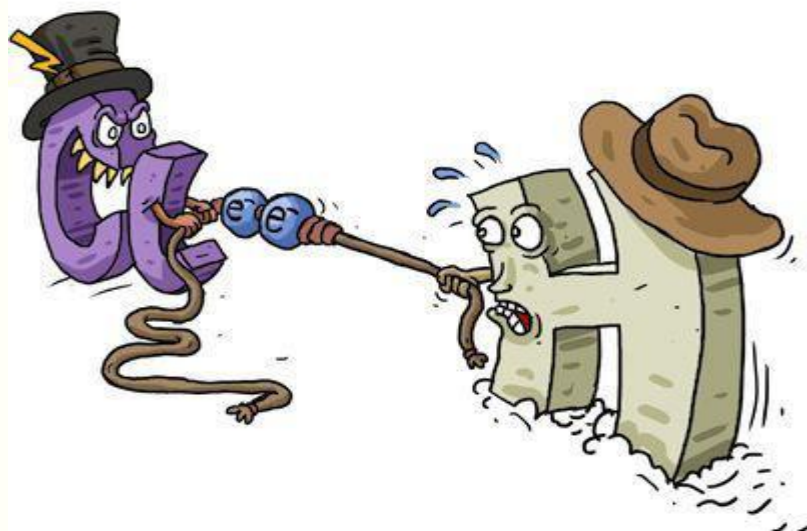
Ковалентно-ионная связь

$$BC + \lambda(MO-BC): \quad \psi \sim \psi_{BC} + \lambda [\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2)]$$

ДОЛЯ ИОННОГО ХАРАКТЕРА СВЯЗЕЙ Н—Х В МОЛЕКУЛАХ ГАЛОИДОВОДОРОДОВ

Молекула	HF	HCl	HBr	HI
Доля ионного характера связи (в процентах)	43	17	11	5
λ	0,77	0,45	0,36	0,23

Polar Covalent Bond



- Кристаллы (Киттель)
- LiF — $\lambda \sim 0.92$
- NaCl — $\lambda \sim 0.94$
- RbF — $\lambda \sim 0.96$

Контрольные вопросы

- Как выглядит волновая функция молекулы водорода в простейшем варианте метода валентных связей?
- Что такое кулоновский и обменный интегралы. Каковы их характерные величины для молекулы водорода?
- В чем сходства и различия методов молекулярных орбиталей и валентных связей? Какие связи они описывают?
- Дайте определение энергии диссоциации.
- Что такое химическая связь? Как энергия химической связи зависит от расстояния?
- Как можно улучшить модель молекулы водорода за пределами простейшей модели валентных связей?
- Что такое гибридизация орбиталей? Какие виды гибридизации вы знаете?
- Сформулируйте «преимущества» гибридизованных орбиталей.

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 4

Физика химической связи:

ионная, металлическая.

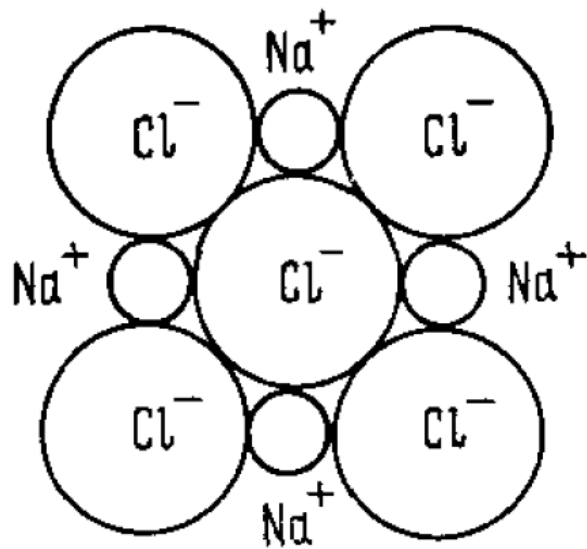
Межмолекулярные связи.

Физика химической связи

- Ковалентная связь. Метод молекулярных орбиталей. Метод валентных связей. Гибридизация орбиталей.
- **Ионная и металлическая связи.**
- Межмолекулярные связи.

1. Ч. Коулсон, Валентность, 1965
2. Дж. Маррел, С.Кеттл, Дж. Теддер, Химическая связь, 1980
3. Р. Фейнман, Фейнмановские лекции по физике, Квантовая механика

Ионная связь



*Возникает при
большой разности
электроотрица-
тельности
атомов*

$$U_i = z_i e^2 \sum \frac{z_j}{r_{ij}}$$

$$U_i = \frac{z_i e^2}{r_o} \sum \frac{z_j}{r_{ij}/r_o} = \frac{z_i e^2}{r_o} M \quad \text{— постоянная Маделунга}$$

$$U_{tot} = N U_i$$

r_{ij} — расстояние между i, j
 r_o — межионное расстояние
 N — число ионных пар

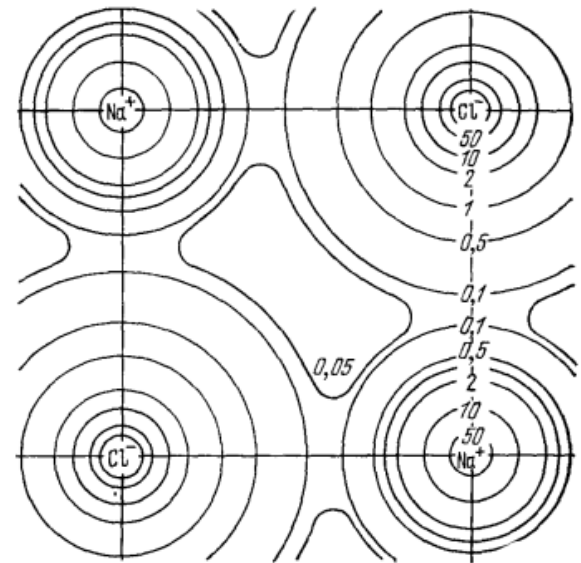


Рис. 3.9. Распределение электронной плотности в базовой плоскости кристалла NaCl, полученное с помощью рентгеновского исследования этого кристалла [18]

Ионная связь

$$U_i = \frac{z_i e^2}{r_o} \sum \frac{z_j}{r_{ij}/r_0} = \frac{z_i e^2}{r_o} M$$

$$M_{\text{NaCl}} = \sum_{j,k,\ell=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^{j+k+\ell}}{\sqrt{j^2 + k^2 + \ell^2}}$$

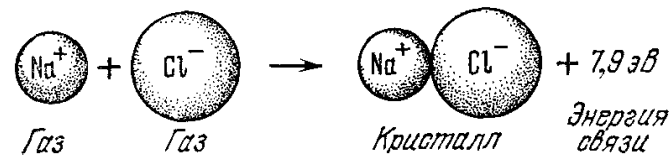
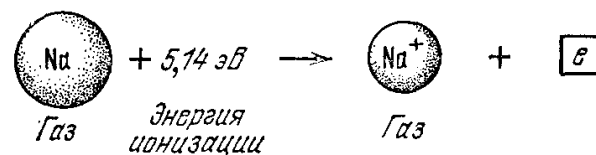
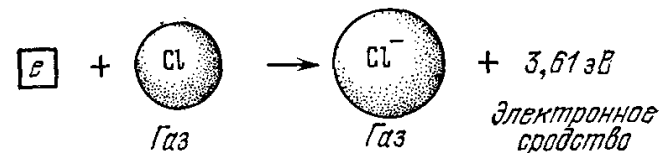
Значения постоянной Маделунга

Тип структуры	Пример соединения	Координационное число	Постоянная Маделунга
Хлорид натрия	NaCl, AgCl, CdO, PbS	6	1,747558
Хлорид цезия	CsCl, TlCl, RbF	8	1,763
Вюрцит	ZnS, BeO, ZnO, CdS	4	1,641
Сфалерит (цинковая обманка)	ZnS, CuCl, AgI, HgS	4	1,638

Ионная связь

эксперимент

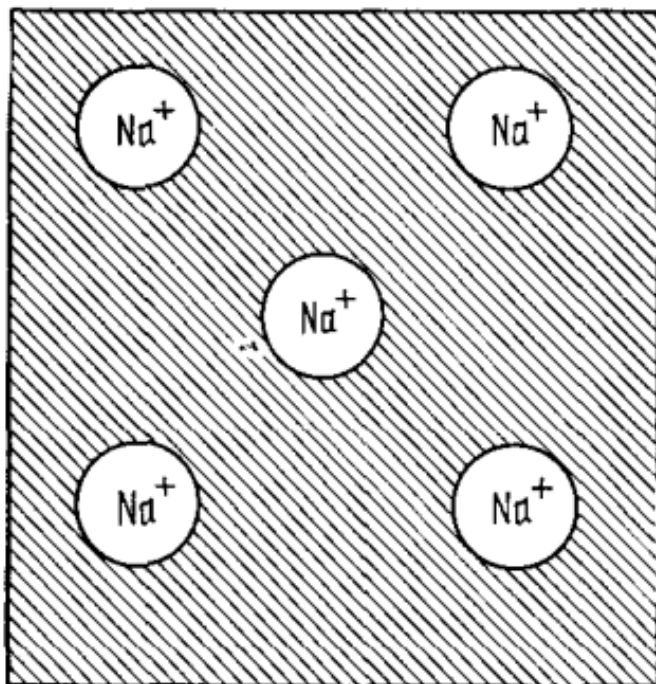
Кристалл	Расстояние между ближайшими соседями R_0 , Å	Энергия связи, ккал/моль	
		эксперимент	расчет
LiF	2,014	-242,3 [-246,3]	-242,2
LiCl	2,570	-198,9 [-201,8]	-192,9
LiBr	2,751	-189,8	-181,0
LiI	3,000	-177,7	-166,1
NaF	2,317	-214,4 [-217,9]	-215,2
NaCl	2,820	-182,6 [-185,3]	-178,6
NaBr	2,989	-173,6 [-174,3]	-169,2
NaI	3,237	-163,2 [-162,3]	-156,6



=7.7 эВ

1 ккал/моль = 4.2 кДж/моль = 1/23 эВ

Металлическая связь



Валентные электроны делокализованы -> понижение энергии ->
ХИМ.СВЯЗЬ

Примеры расчёта МО молекулы

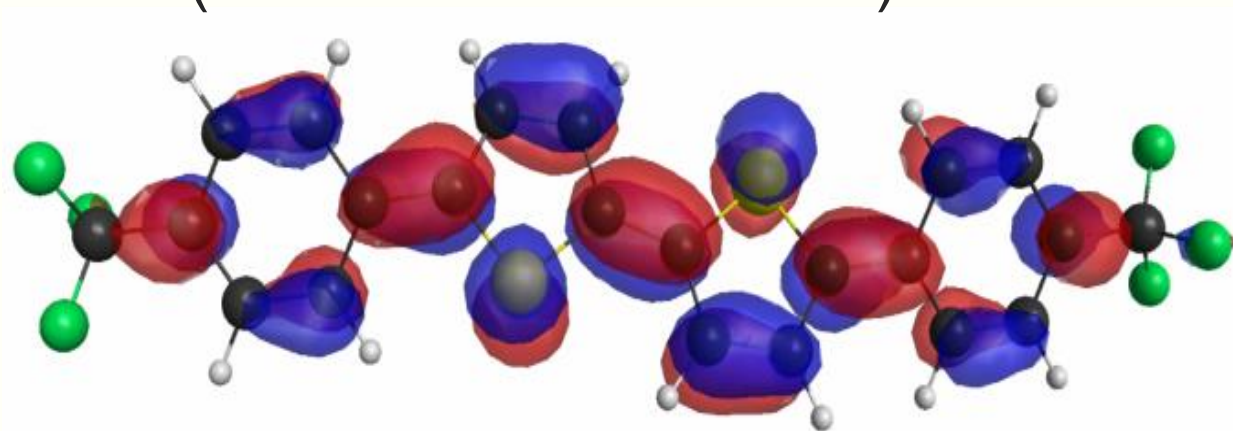
НОМО

(высшая заполненная МО)



LUMO

(низшая вакантная МО)



Физика химической связи

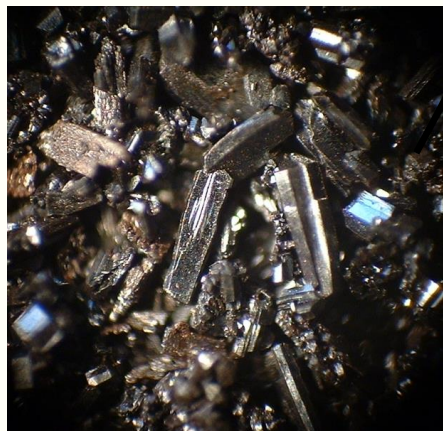
- Ковалентная связь. Метод молекулярных орбиталей. Метод валентных связей. Гибридизация орбиталей.
- Ионная и металлическая связи.
- **Межмолекулярные связи.**

1. Ч. Коулсон, Валентность, 1965
2. Дж. Маррел, С.Кеттл, Дж. Теддер, Химическая связь, 1980
3. Р. Фейнман, Фейнмановские лекции по физике, Квантовая механика

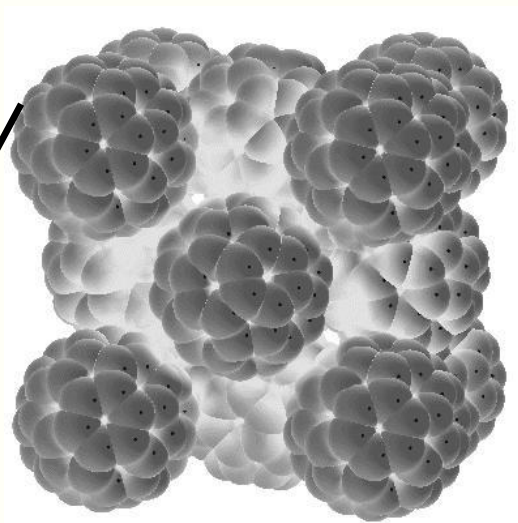
Молекулы - «острова» электронной плотности



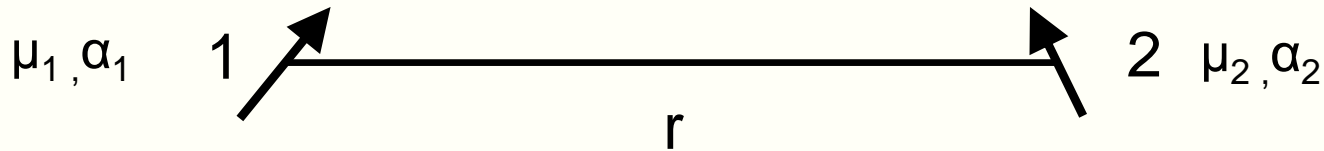
Лёд



Фуллерит C_{60}

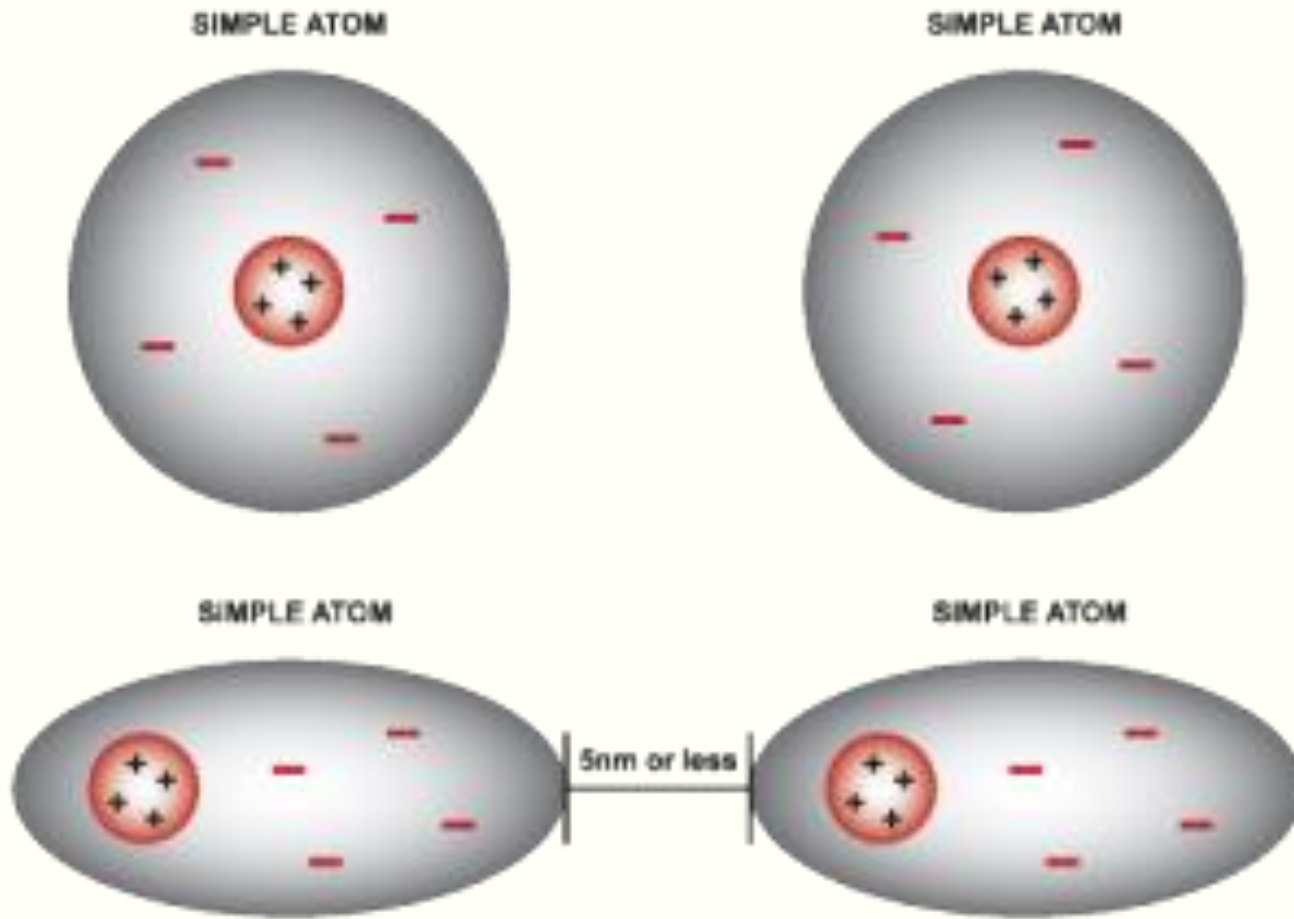


Межмолекулярные силы (1): Ван-дер-Ваальсовы, диполь-дипольные



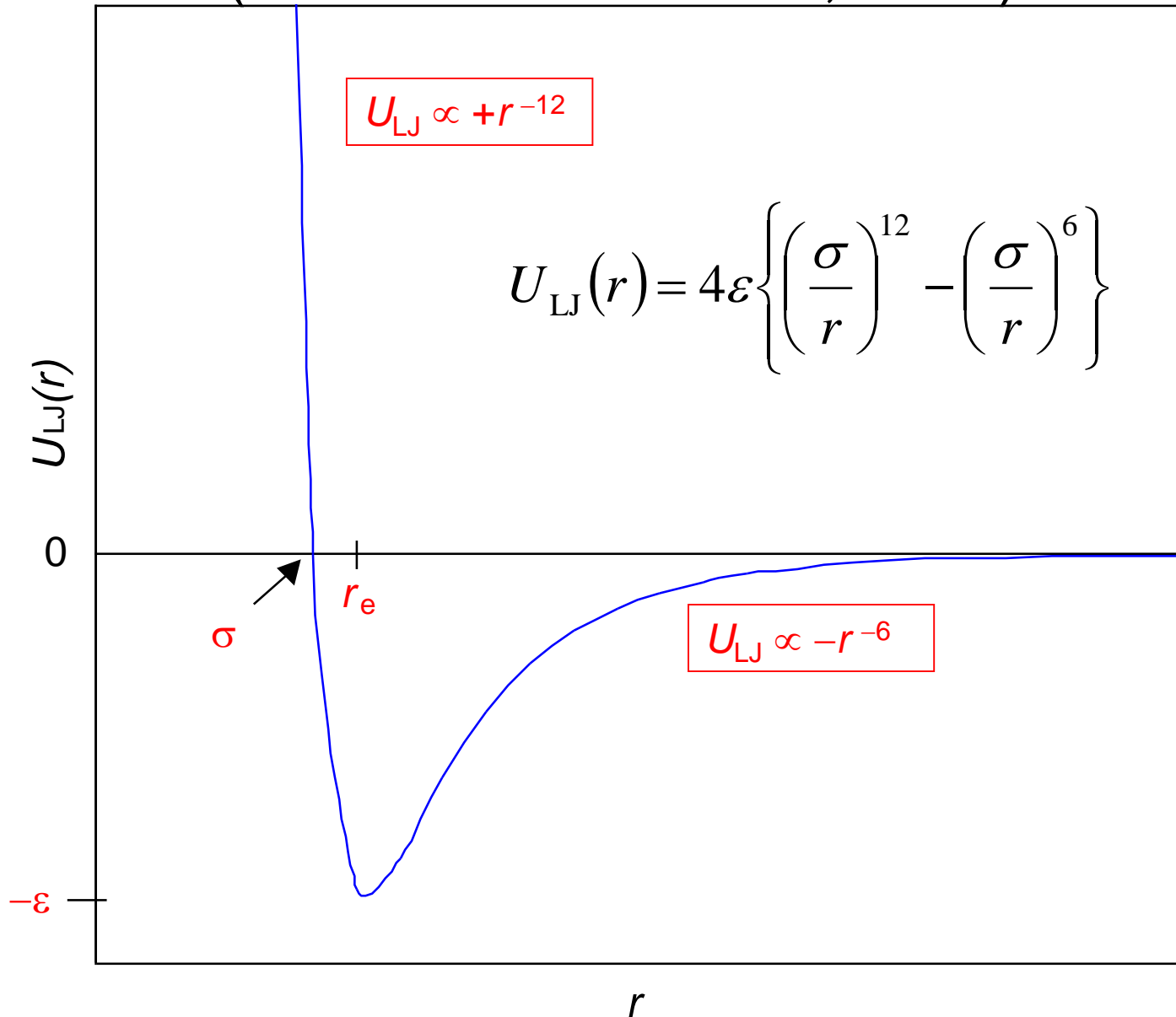
- Дисперсионные (лондоновские) $\sim \alpha_1 \alpha_2 / r^6 \sim 10 \text{ мЭВ} \sim kT$
(нейтральные атомы, молекулы, нет стат. диполя)
- Индукционные (стат. диполь - атом) $\sim \mu_1^2 \alpha_2 / r^6$
- Ориентационные (стат. диполи) $\sim \mu_1 \mu_2 / r^3$
(полярные молекулы, HCl)

Дисперсионные (лондоновские) силы ~ 0.01 эВ



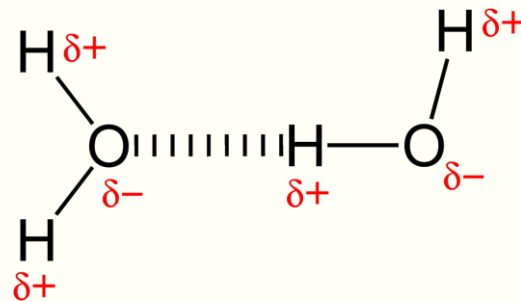
$$E \sim -1/r^6$$

Потенциал Леннарда-Джонса, 6-12 (John Lennard-Jones, 1924)



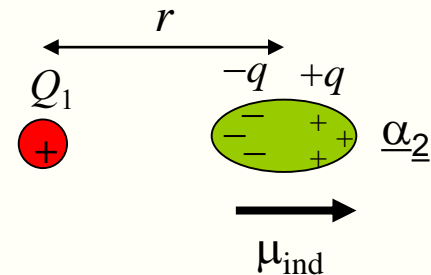
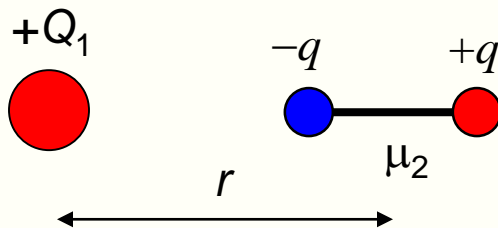
Межмолекулярные силы (2):

- Водородная связь ($\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{H}\cdots\text{N},\text{..}$) ~ 0.1 эВ



$\sim 80\%$ электростатика

- Ион-дипольные связи



Summary

In vacuum: $\epsilon=1$

Type of Interaction

Charge-charge

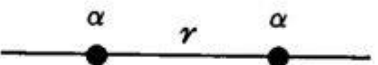
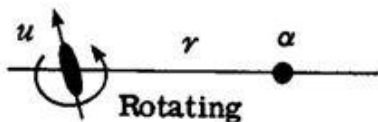
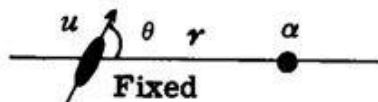
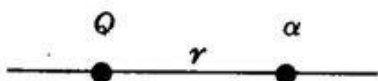
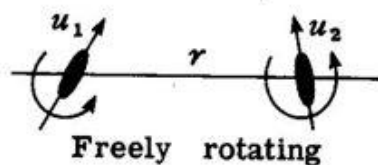
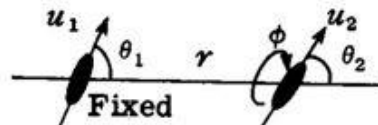
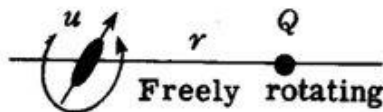
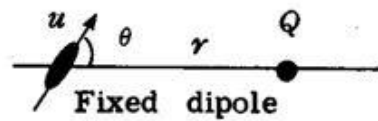
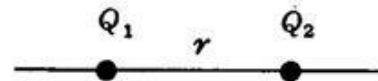
Dipole-charge

Dipole-dipole

Charge-nonpolar

Dipole-nonpolar

Nonpolar-nonpolar



Interaction Energy, $w(r)$

$$\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{Coulombic}$$

$$-\frac{Qu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$-\frac{Q^2 u^2}{6(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^4}$$

$$-\frac{u_1^2 u_2^2 f(\theta_1, \theta_2, \phi)}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

$$-\frac{u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6} \quad \text{Keesom}$$

$$-\frac{Q^2 \alpha}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^4}$$

$$-\frac{u^2 \alpha (1 + 3 \cos^2 \theta)}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

$$-\frac{u^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad \text{Debye}$$

Dispersive

$$w(r) = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

Энергии связи:

Энергия, необходимая для разделения (молекулы, агрегата, кристалла и т.д.) на отдельные элементы (нейтральные молекулы, атомы, ионы) при $T=0$.

- Ковалентные кристаллы ~ 3-10 эВ
- Ионные кристаллы ~ 2-10 эВ
- Щелочные металлы ~ 1 эВ
- Молекулярные кристаллы ~ 0.01-0.05 эВ
- Инертные газы ~ 0.02-0.1 эВ

Bonding	Distance-dependence	Other Factors	Typical Energy, eV	Comments
Covalent Bonding	$e^{-\alpha r}$		4	Directional
Electrostatic				
Ion-Ion	r^{-1}	$Q_1 Q_2$	2	
Ion-Dipole	r^{-2}	$Q_1 \mu_2$	0.2	
Dipole-Dipole (static)	r^{-3}	$\mu_1 \mu_2$	0.04	
Dipole-Dipole (rotating)	r^{-6}	$\mu_1 \mu_2$	0.01	
Induction				Always attractive
Ion-Induced Dipole	r^{-4}	$Q_1^2 \alpha_2$	0.1	
Dipole-Induced Dipole	r^{-6}	$\mu_1^2 \alpha_2$	< 0.01	
Dispersion	r^{-6}	$\alpha_1 \alpha_2 (I_1 I_2 / (I_1 + I_2))$	~0.01	Always attractive
Hydrogen Bonding	$e^{-\alpha r}$		0.2	Directional

Comparison of melting points (T_m) of various elements and compounds

Species	$T_m / ^\circ\text{C}$	Comments
Ne	-249	Dispersion only
O ₂	-218	
N ₂	-210	
HCl	-114	D-D
Xe	-112	Dispersion only
NH ₃	-78	H-bonding
CO ₂	-56	
Br ₂	-7	
H ₂ O	0	H-bonding
I ₂	114	
NaCl	801	Ionic
Au	1065	Metallic
C (graphite)	(subl.) 3427	Covalent

Контрольные вопросы

- В чем причины различия энергий ковалентной, ионной и металлической связей?
- Какова характерная энергия межмолекулярных связей?
- Какие типы межмолекулярных связей вы знаете? Как их энергия зависит от расстояния?
- Что такое водородная связь?
- Как можно объяснить температуры плавления: основных атмосферных газов, инертных газов, воды?

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 4

Структура кристаллов

Примеры неорганических кристаллов



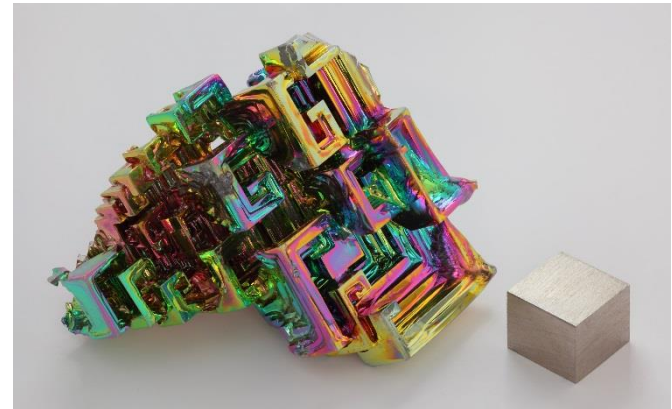
Вода



Алмаз (природный)

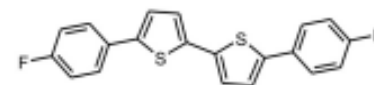
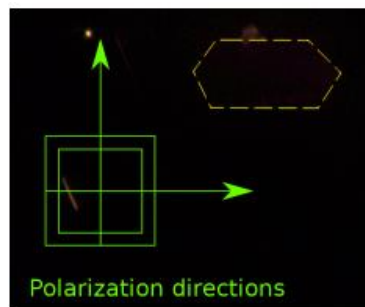
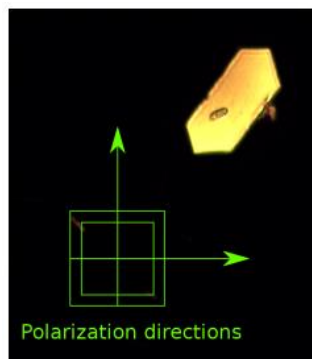
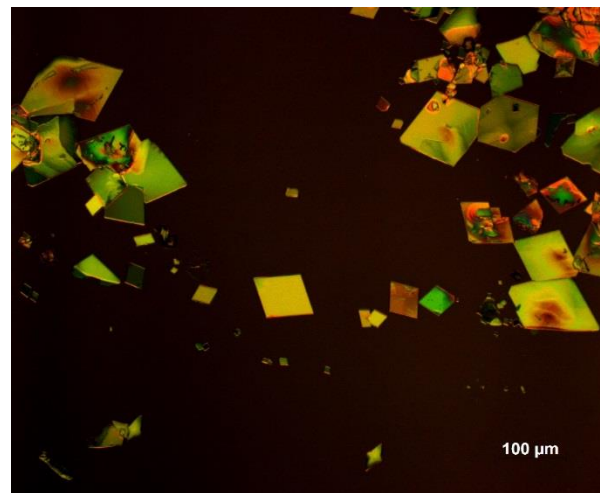
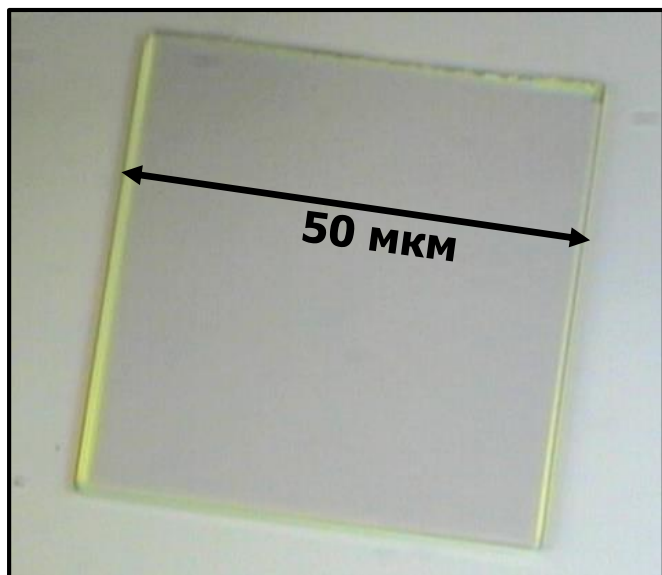


Кварц (природный)



Висмут

Органические полупроводниковые кристаллы (МГУ)



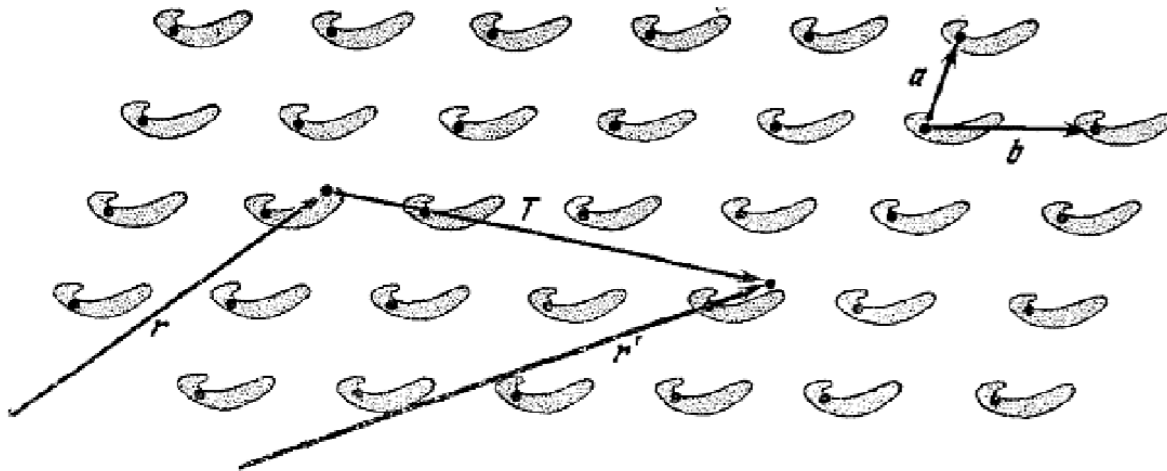
Структура кристаллов (I)

- Кристаллическая решетка. Элементарная ячейка. Примитивная ячейка
- Элементы симметрии
- Решетки Браве

Решетки и элементарные ячейки

Идеальный кристалл: трансляционная симметрия

Бесконечное повторение одной структурной единицы (элементарной ячейки)



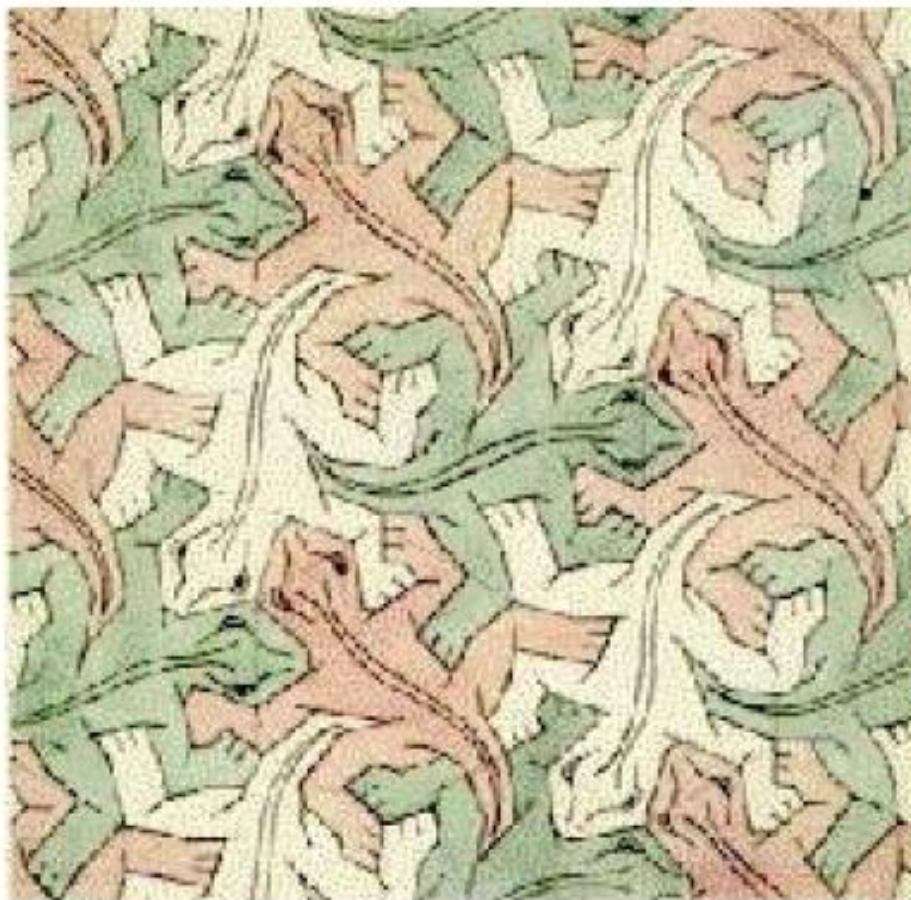
T – вектор трансляций

a, b – элементарные вектора трансляций или вектора примитивных трансляций

$$r' = r + n_1 a + n_2 b + n_3 c = r + T$$

Элементарная ячейка построена на элементарных векторах трансляций

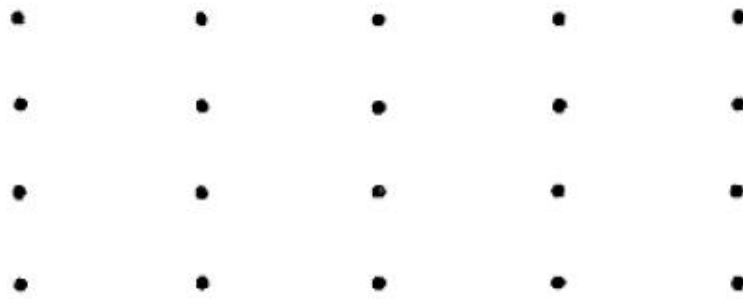
Мауриц Эшер (1892-1972)



Гаага, Нидерланды

Кристаллическая структура = базис + решетка

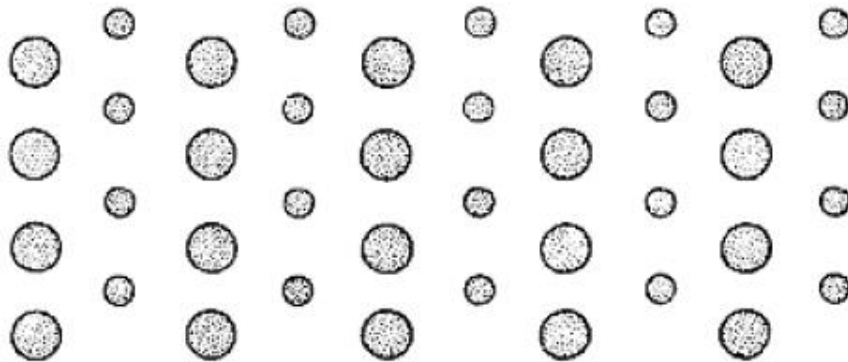
Решетка: набор точек
(математ. абстракция)



а) Пространственная решетка



б) Базис, содержащий два различных иона



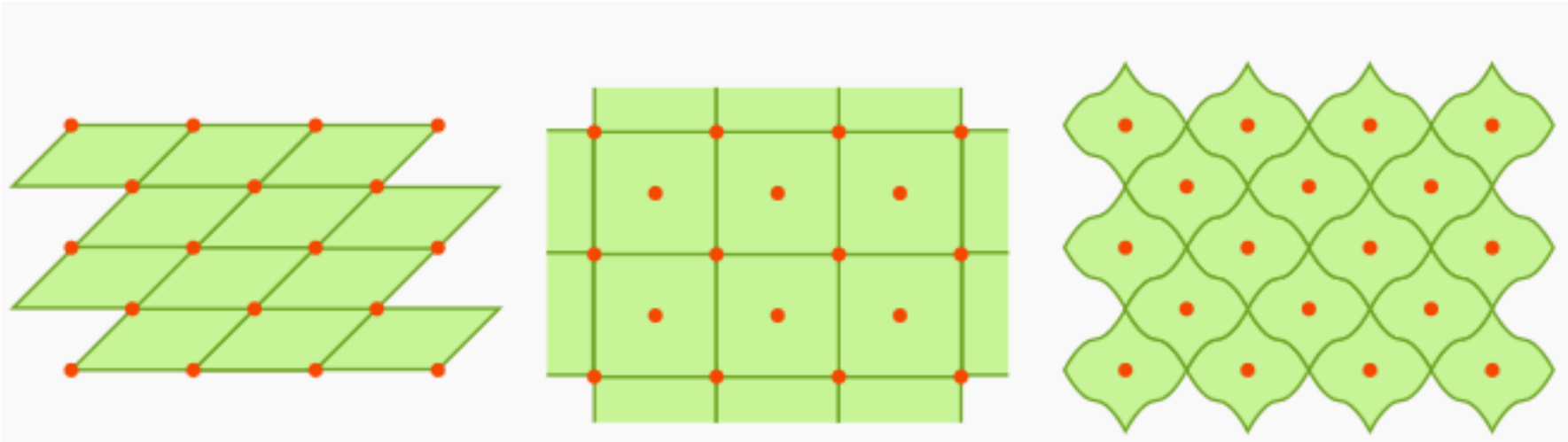
в) Кристаллическая структура

Базис:

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$$

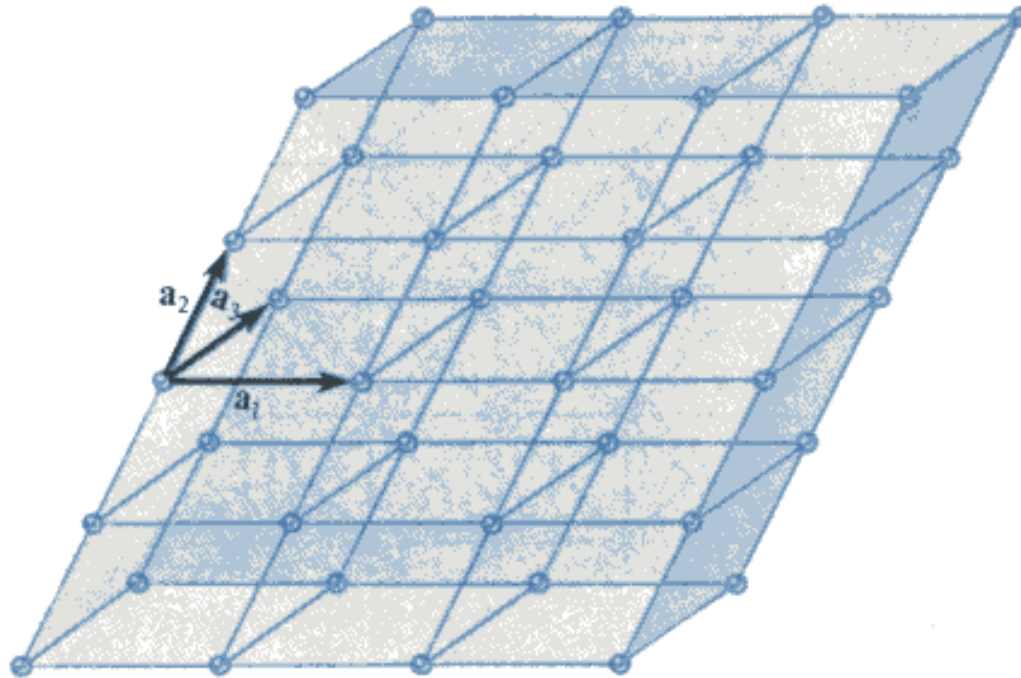
$j=1, \dots, M$, M - число
элементов базиса

Варианты выбора элементарной ячейки для одинаковой решетки



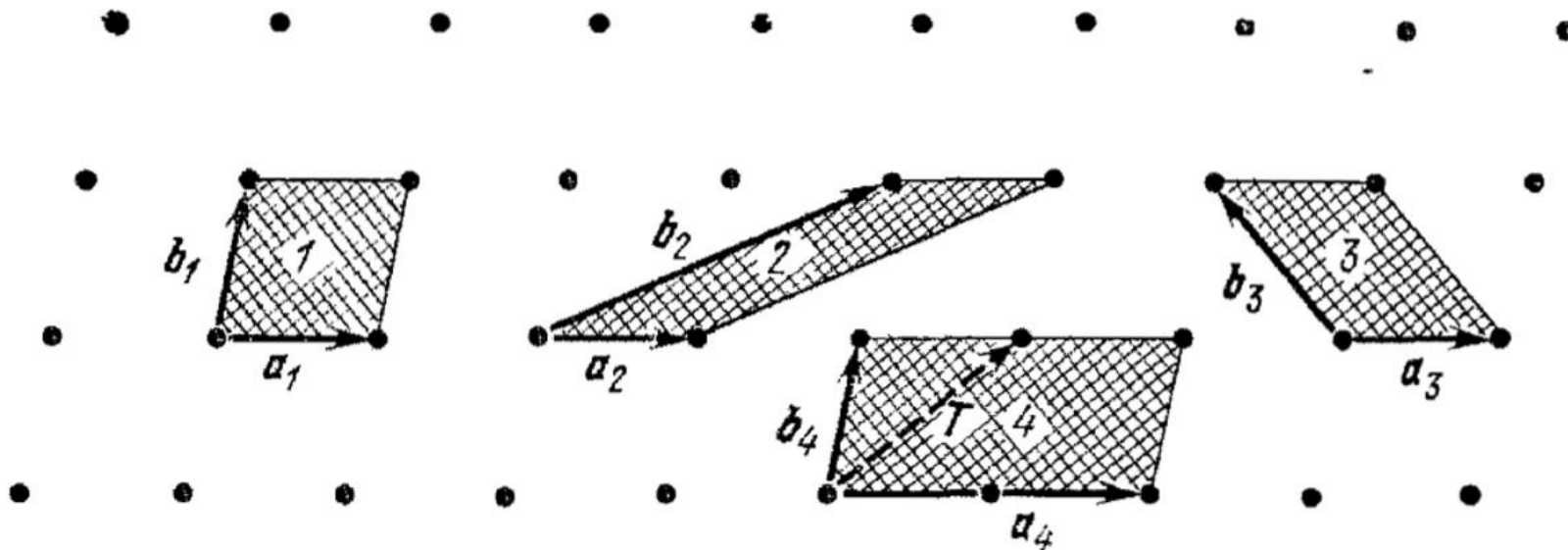
- К каждой точке пространства «привязана» элементарная ячейка

Кристаллическая решетка



Примитивная ячейка = элементарная
ячейка минимального объема

Элементарная и примитивные ячейки



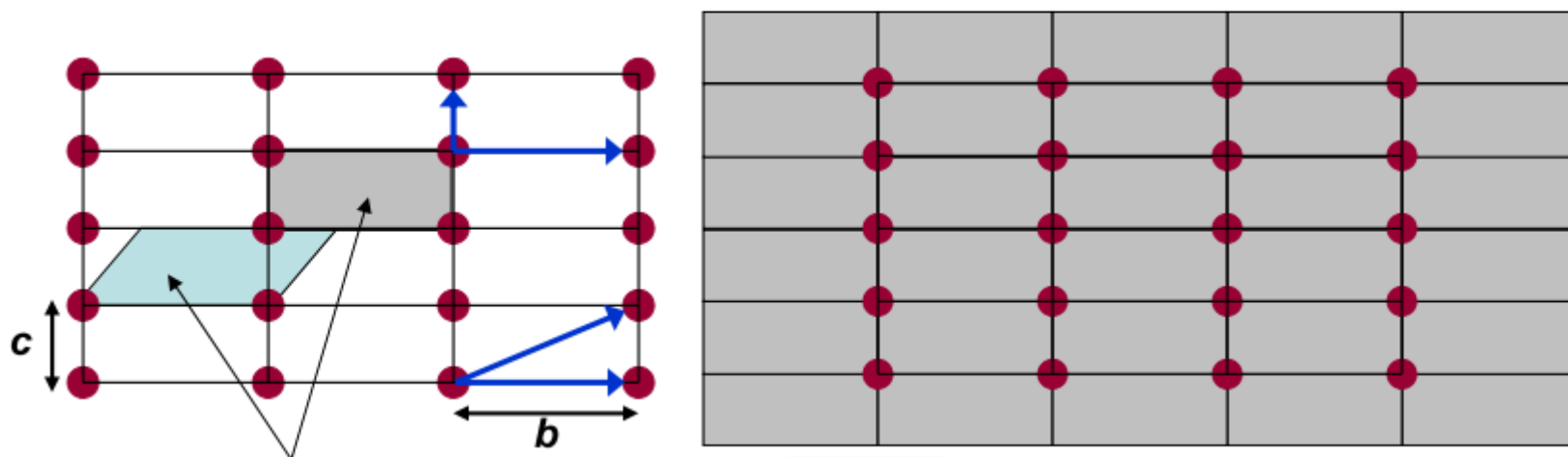
Какие ячейки примитивные?

Сколько точек решетки приходится на примитивную ячейку?

Объем элементарной ячейки: $V = |[\mathbf{a}\mathbf{b}\mathbf{c}]|$

\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} – вектора, задающие элементарную ячейку

Примитивная ячейка

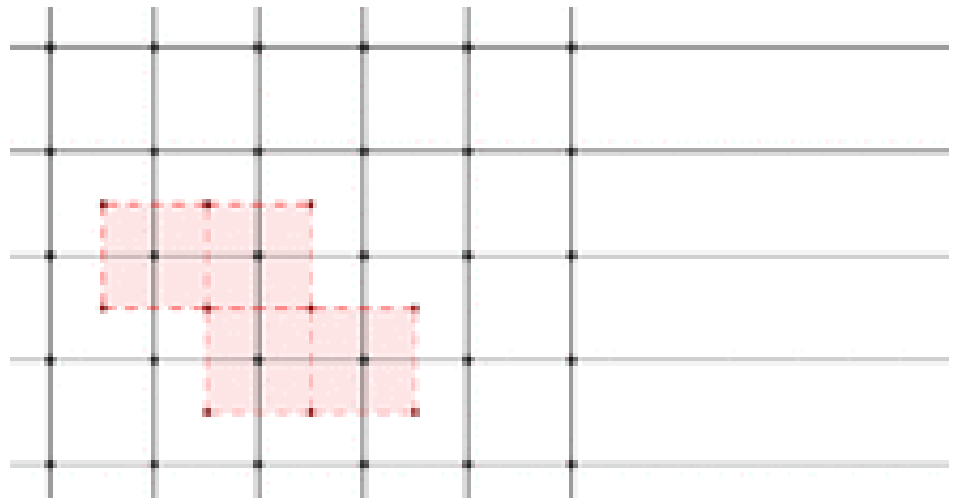
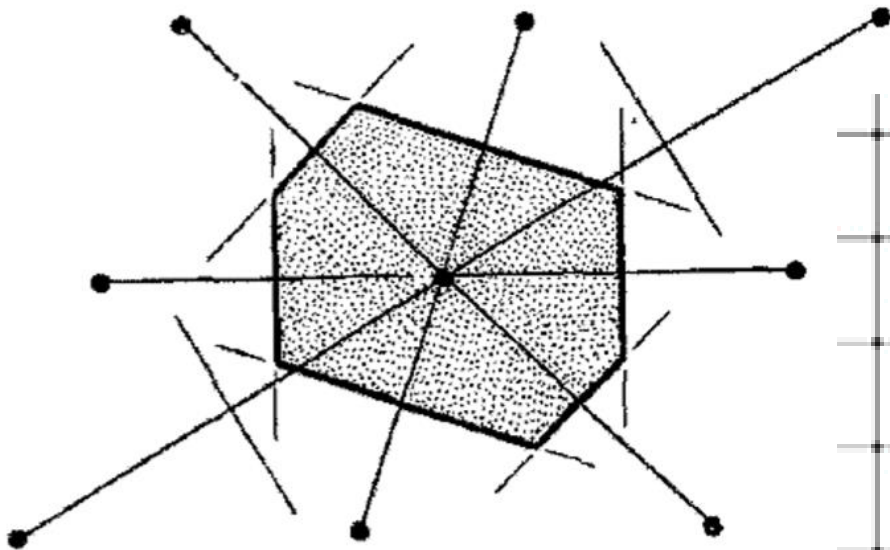


Примитивная ячейка = эл. ячейка мин. объема

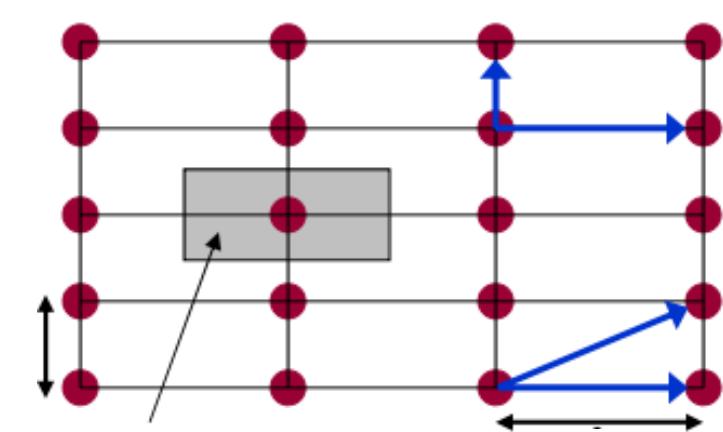
- Содержит одну “точку” решетки
- Примитивная ячейка не уникальна

Другие способы выбора примитивной ячейки

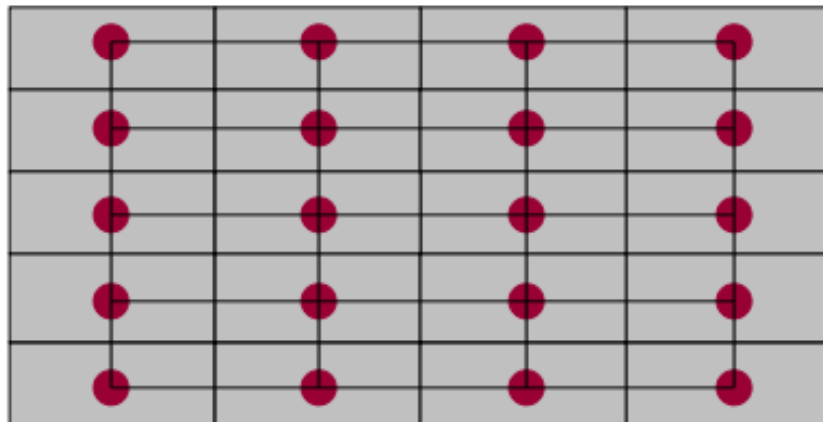
Ячейка Вигнера-Зейтца



Ячейка Вигнера-Зейтца в прямоугольной решетке



Ячейка Вигнера-Зейтца



Структура кристаллов (I)

- Кристаллическая решетка. Элементарная ячейка. Примитивная ячейка
- **Элементы симметрии.**
- Решетки Браве

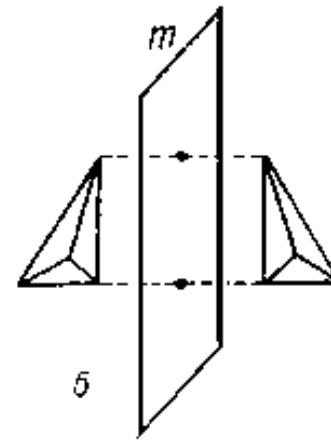
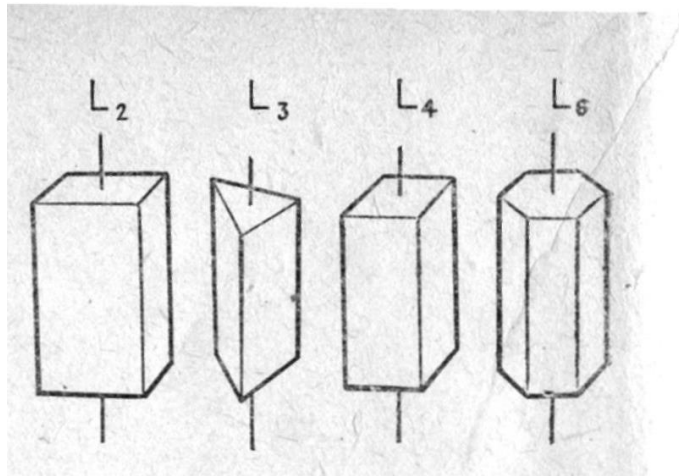
Элементы симметрии

- Трансляционные
- Точечные
- Неточечные

Элементы **точечной** симметрии кристаллов:

ОСИ И ПЛОСКОСТИ

Точечная симметрия – оставляет хотя бы одну точку пространства на месте



Оси: вращательная симметрия на
угол $2\pi/n$, $n=2,3,4,6$

Плоскости: зеркальная
симметрия, m

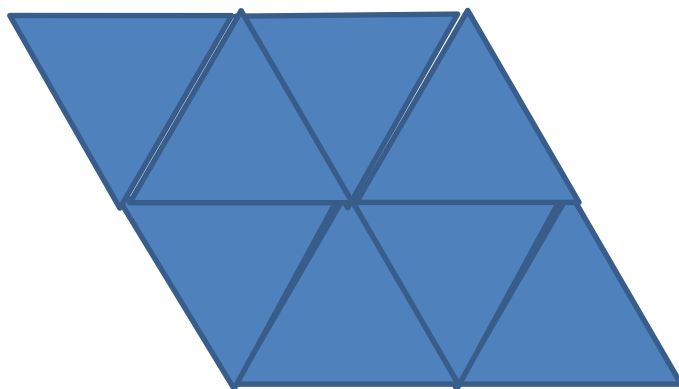
Комбинация: вращение + отражение

пример: инверсия = $m + 2\pi/2$

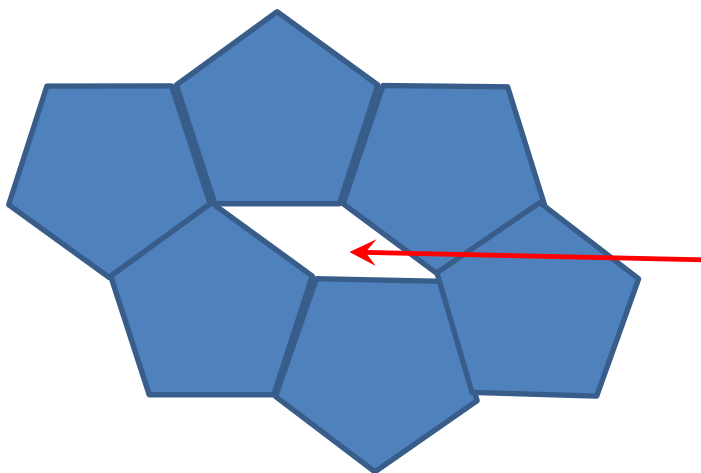
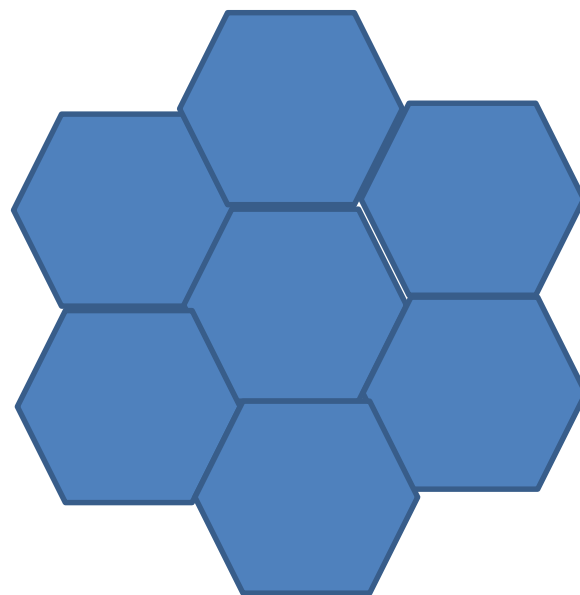
3D: всего 32 группы точечной симметрии

Возможные оси симметрии кристаллических структур

ось 3-го порядка



ось 6-го порядка

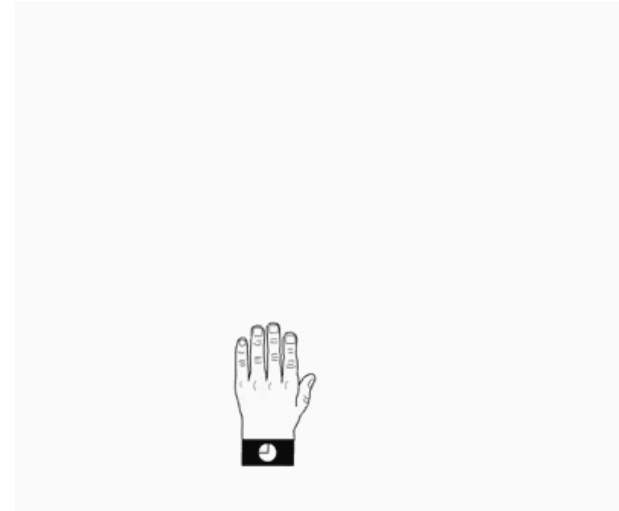
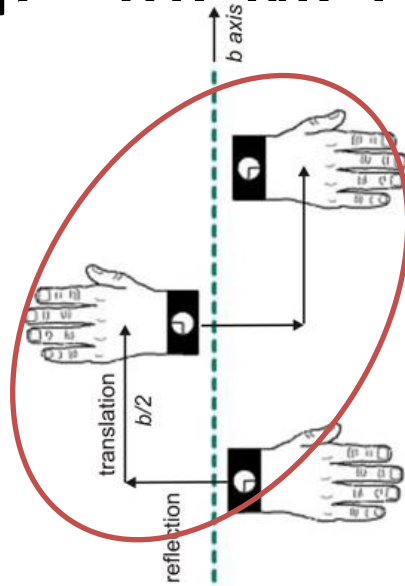


~~ось 5-го порядка~~

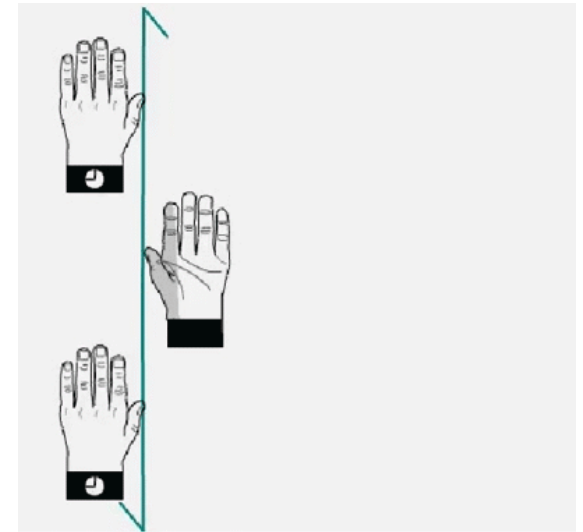
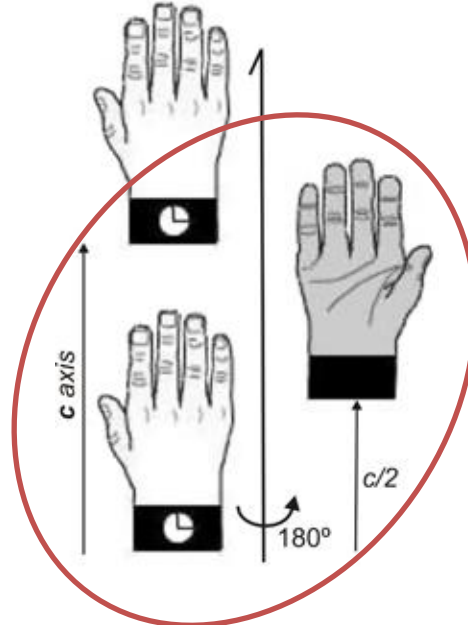
Нельзя заполнить
пространство
правильными
пятиугольниками!

Неточечные элементы симметрии

- Плоскость скользящего отражения (трансляция + отражение)



- Винтовая ось симметрии (трансляция + поворот)



Трансляция всегда меньше периода решетки!

Плоскости симметрии на примере NaCl

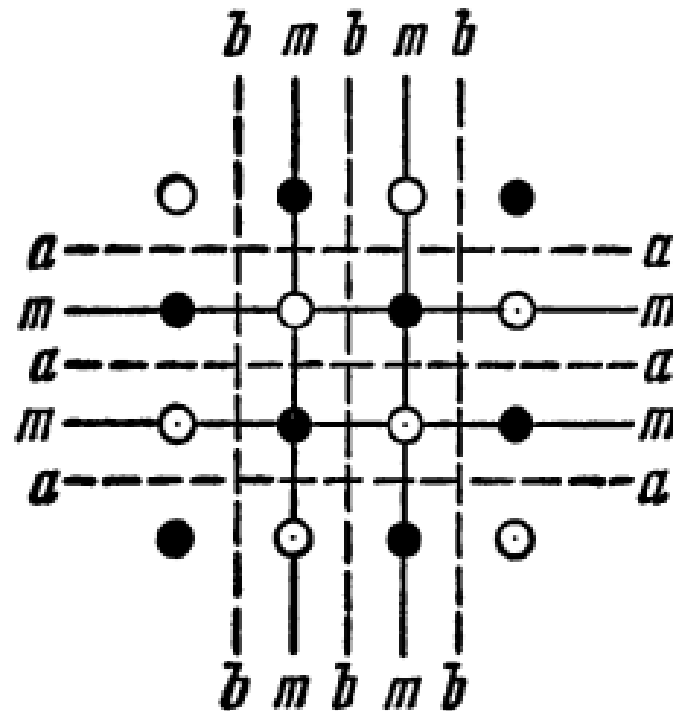


Рис. 8.1. Плоскости скользящего отражения \bar{a} , \bar{b} и зеркальные плоскости симметрии m в плоской сетке структуры NaCl (структура мыслится бесконечной).

Примеры неточечной симметрии



- Какой элемент симметрии?

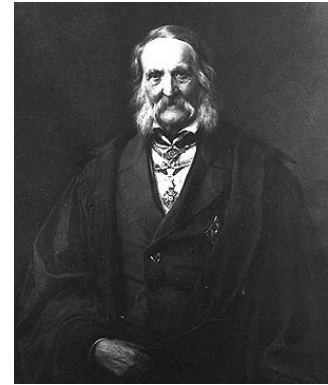
Элементы симметрии кристаллических структур: резюме

- Трансляционная
- Точечная: поворотные оси и плоскости отражения
- Неточечная: винтовые оси и плоскости скользящего отражения

3D: всего 32 группы точечной симметрии

230 групп пространственной симметрии (точечная + неточечные элементы)

Симметрия и свойства



1798—1895

- Принцип Ф.Э. Неймана (1885 г):

Элементы симметрии какого-либо физического свойства должны включать элементы симметрии точечной группы кристалла

Примеры?

Структура кристаллов (I)

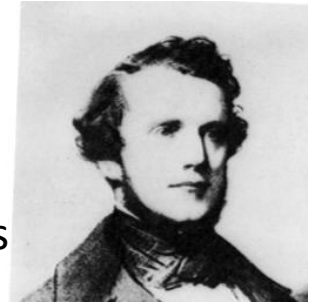
- Кристаллическая решетка. Элементарная ячейка. Примитивная ячейка
- Элементы симметрии.
- **Решетки Браве**

Решетки Браве

(трансляционная симметрия + точечная симметрия)

Классификация кристаллических решеток: решетки Браве

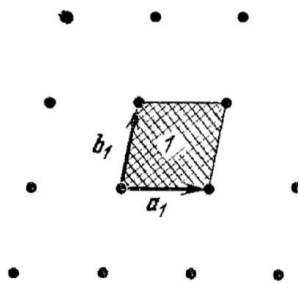
Огюст Браве
August Bravais
(1811-1863)



Установил впервые Иоганн Гессель, 1830

- Все точки решетки эквивалентны
- Элементарная ячейка выбирается как:
 - отвечает симметрии решетки (оси и пл.симметрии)
 - максимальное число прямых углов и равных сторон
 - минимальный объем

Двумерные решетки Браве (все)



косоугольная

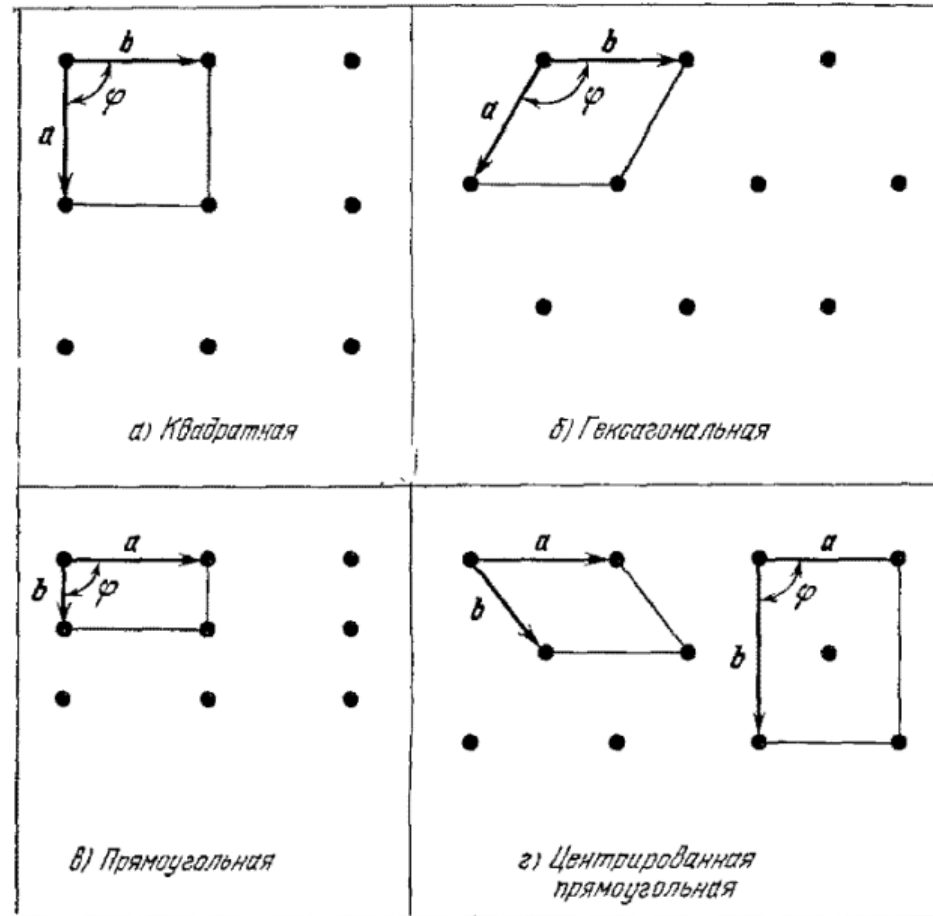


Рис. 1.13 Основные двумерные решетки. а) Квадратная; $|a| = |b|$, $\varphi = 90^\circ$. б) Гексагональная; $|a| = |b|$, $\varphi = 120^\circ$. в) Прямоугольная; $|a| \neq |b|$, $\varphi = 90^\circ$. г) Центрированная прямоугольная; показаны оси как для примитивной, так и для прямоугольной элементарной ячейки, для которой $|a| \neq |b|$, $\varphi = 90^\circ$.

Двумерные кристаллические решетки (все): решетки Браве

Решетка	Элементарная ячейка	Точечная группа симметрии
Косоугольная	Параллелограмм; $a \neq b$, $\varphi \neq 90^\circ$	2
Квадратная	Квадрат; $a = b$, $\varphi = 90^\circ$	4mm
Гексагональная	60°-ный ромб; $a = b$, $\varphi = 120^\circ$	6mm
Примитивная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b$, $\varphi = 90^\circ$	2mm
Центрированная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b$, $\varphi = 90^\circ$	2mm

Обозначение *mm* указывает на наличие двух плоскостей зеркального отражения (в проекции — прямых линий).

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 4

Структура кристаллов

Примеры неорганических кристаллов



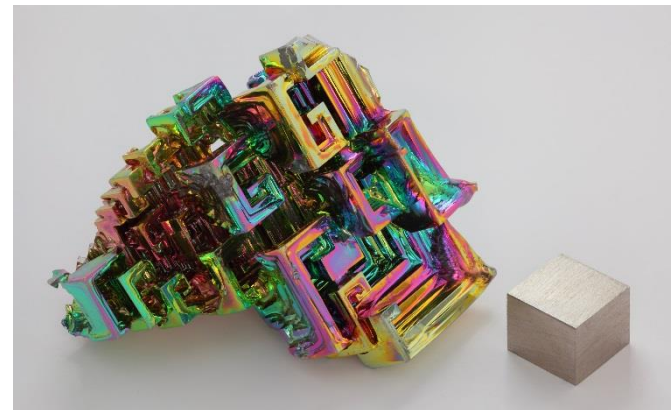
Вода



Алмаз (природный)

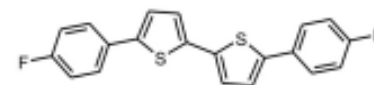
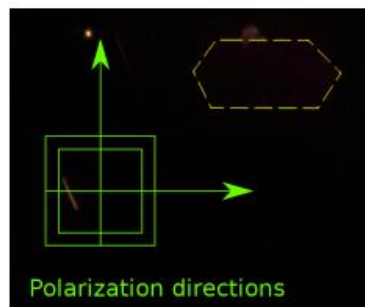
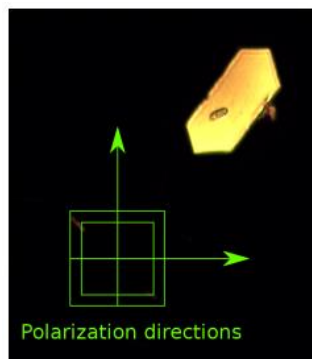
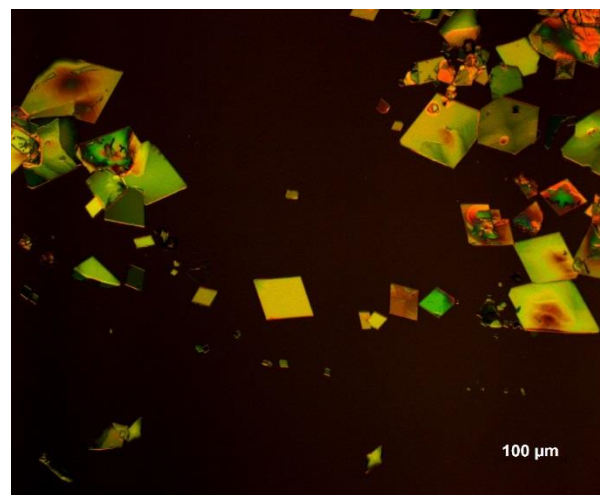
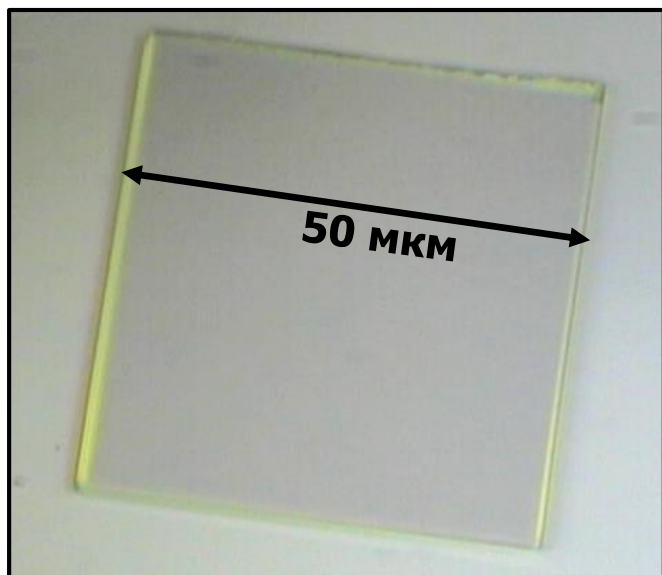


Кварц (природный)



Висмут

Органические полупроводниковые кристаллы (МГУ)



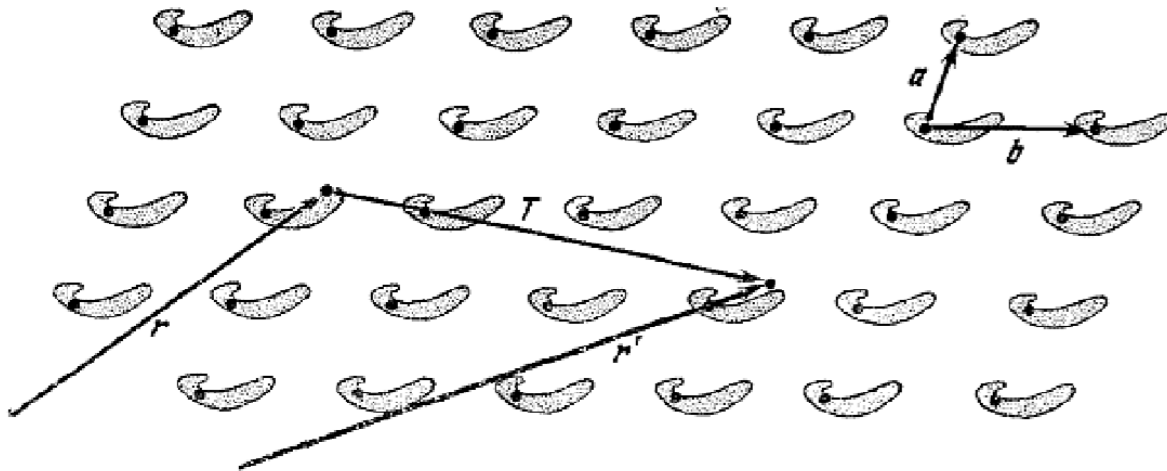
Структура кристаллов (I)

- Кристаллическая решетка. Элементарная ячейка. Примитивная ячейка
- Элементы симметрии
- Решетки Браве

Решетки и элементарные ячейки

Идеальный кристалл: трансляционная симметрия

Бесконечное повторение одной структурной единицы (элементарной ячейки)



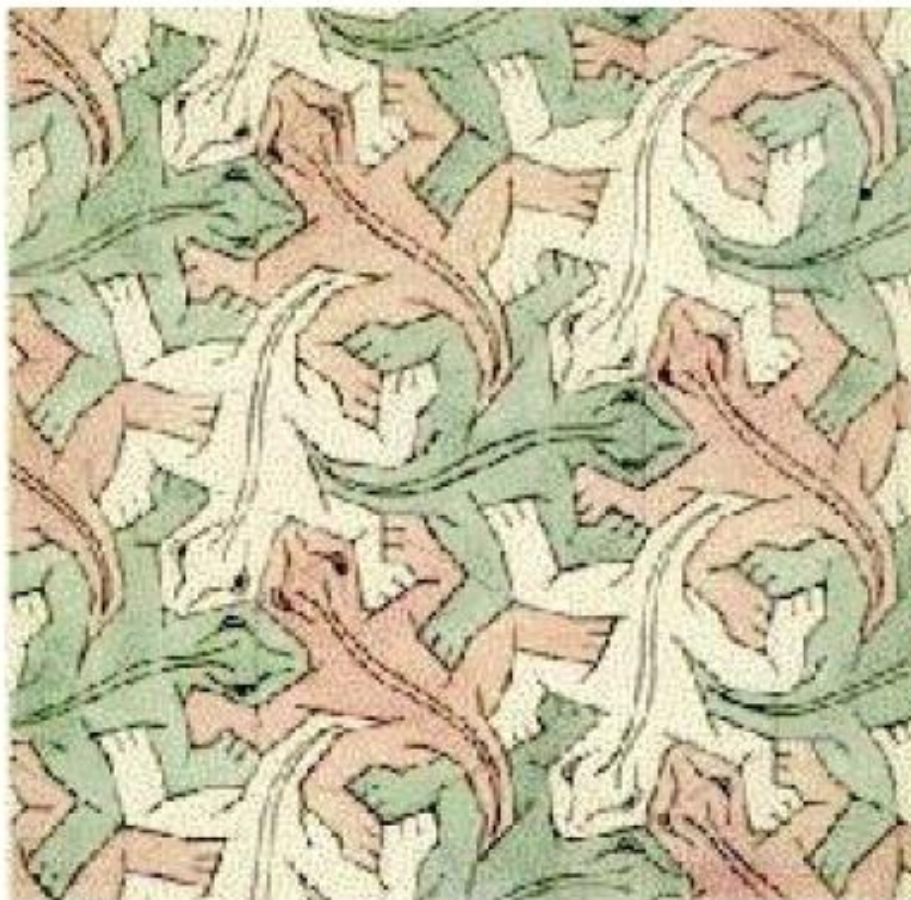
T – вектор трансляций

a, b – элементарные вектора трансляций или вектора примитивных трансляций

$$r' = r + n_1 a + n_2 b + n_3 c = r + T$$

Элементарная ячейка построена на элементарных векторах трансляций

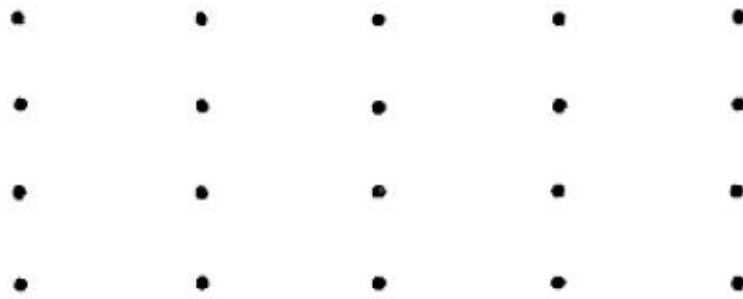
Мауриц Эшер (1892-1972)



Гаага, Нидерланды

Кристаллическая структура = базис + решетка

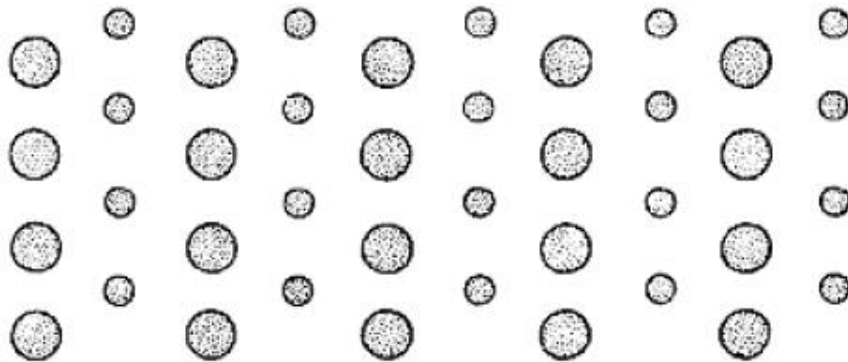
Решетка: набор точек
(математ. абстракция)



а) Пространственная решетка



б) Базис, содержащий два различных иона



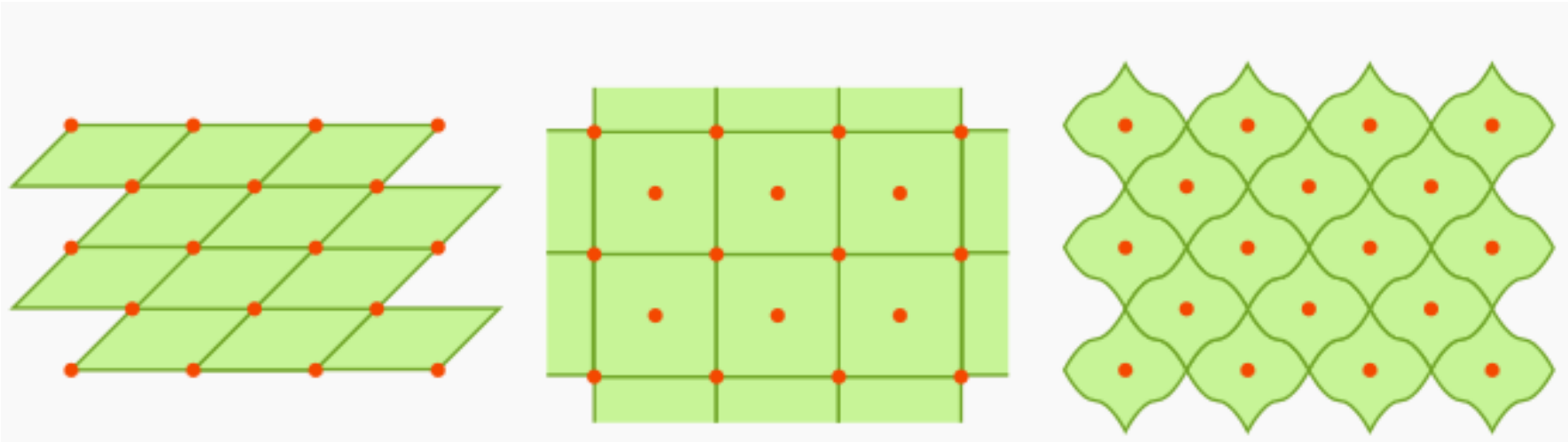
в) Кристаллическая структура

Базис:

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$$

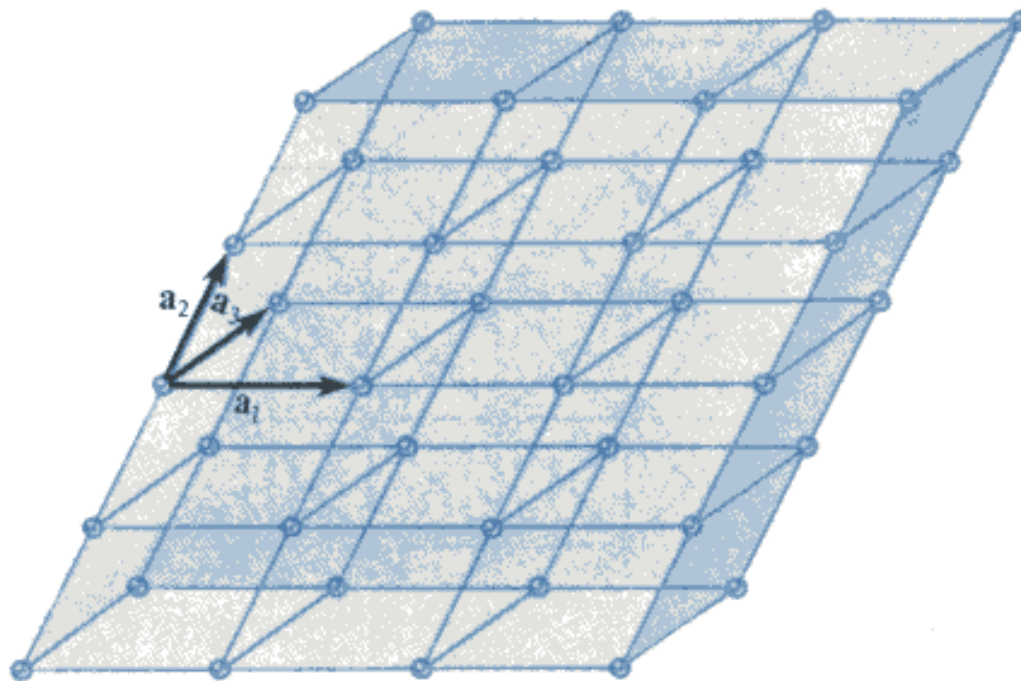
$j=1, \dots, M$, M - число
элементов базиса

Варианты выбора элементарной ячейки для одинаковой решетки



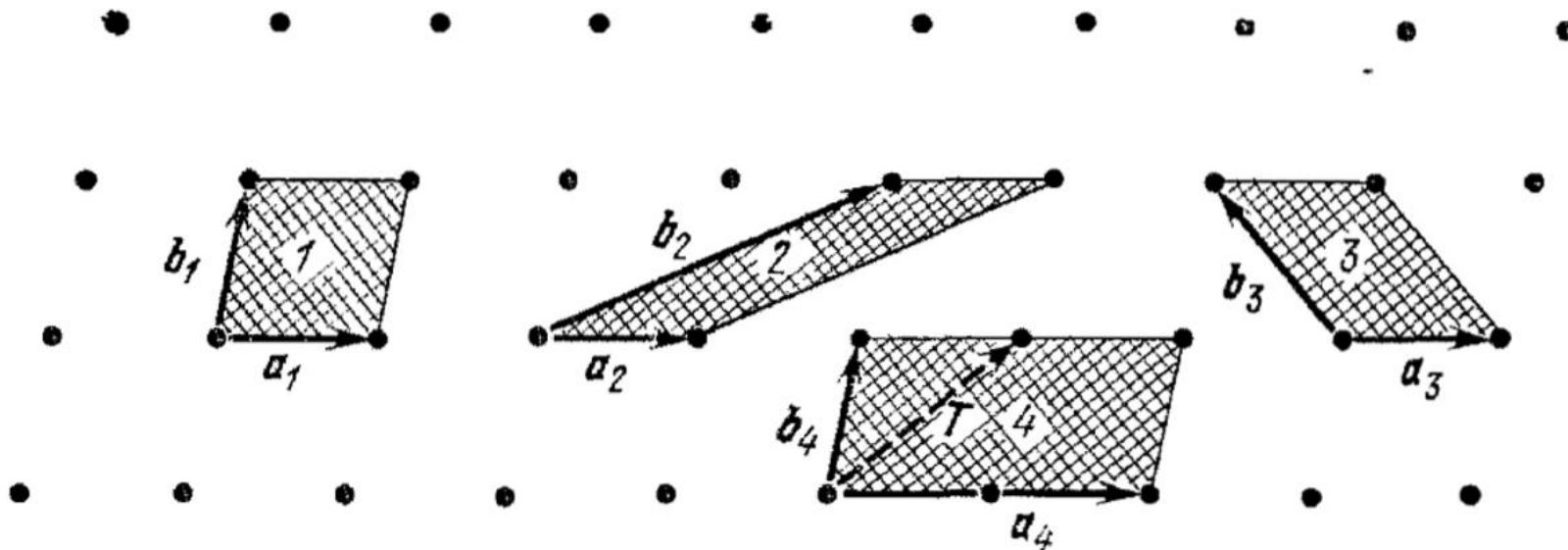
- К каждой точке пространства «привязана» элементарная ячейка

Кристаллическая решетка



Примитивная ячейка = элементарная
ячейка минимального объема

Элементарная и примитивные ячейки



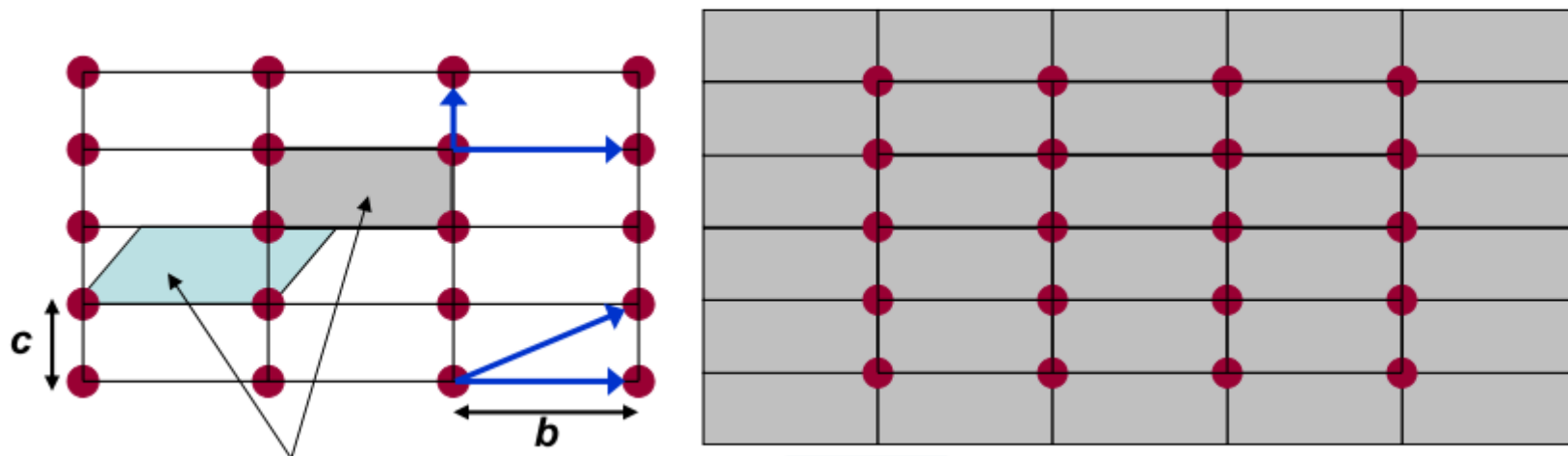
Какие ячейки примитивные?

Сколько точек решетки приходится на примитивную ячейку?

Объем элементарной ячейки: $V = |[\mathbf{a}\mathbf{b}\mathbf{c}]|$

\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} – вектора, задающие элементарную ячейку

Примитивная ячейка

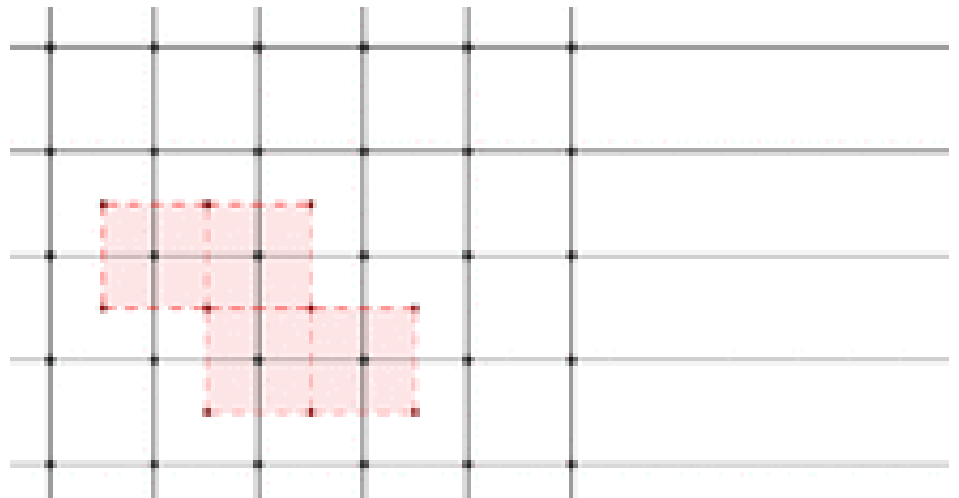
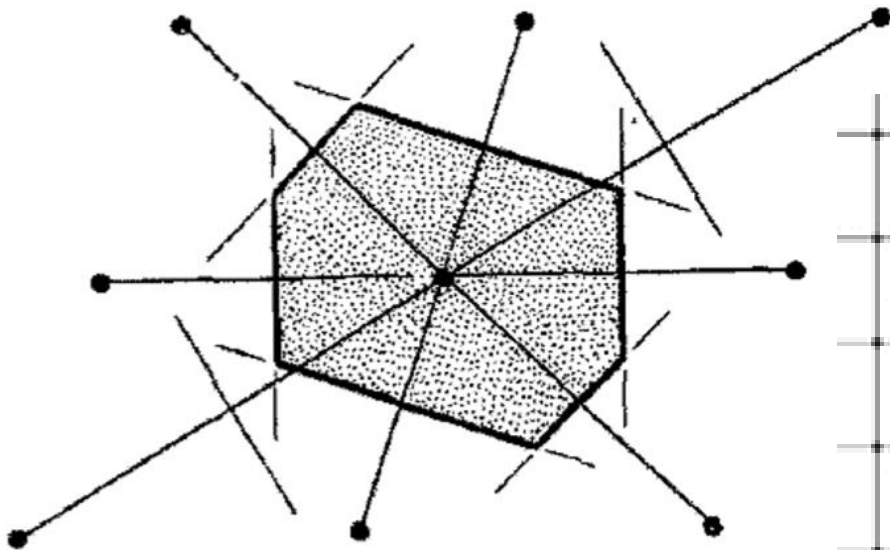


Примитивная ячейка = эл. ячейка мин. объема

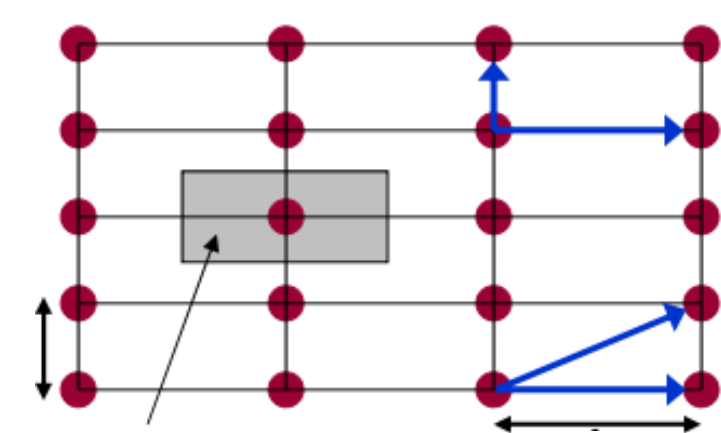
- Содержит одну “точку” решетки
- Примитивная ячейка не уникальна

Другие способы выбора примитивной ячейки

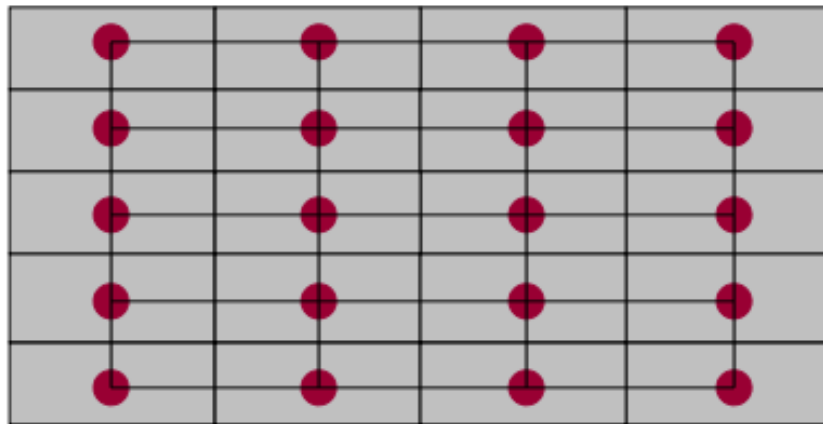
Ячейка Вигнера-Зейтца



Ячейка Вигнера-Зейтца в прямоугольной решетке



Ячейка Вигнера-Зейтца



Структура кристаллов (I)

- Кристаллическая решетка. Элементарная ячейка. Примитивная ячейка
- **Элементы симметрии.**
- Решетки Браве

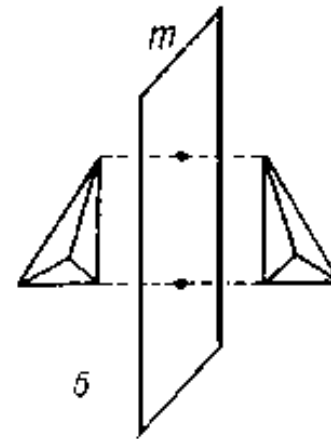
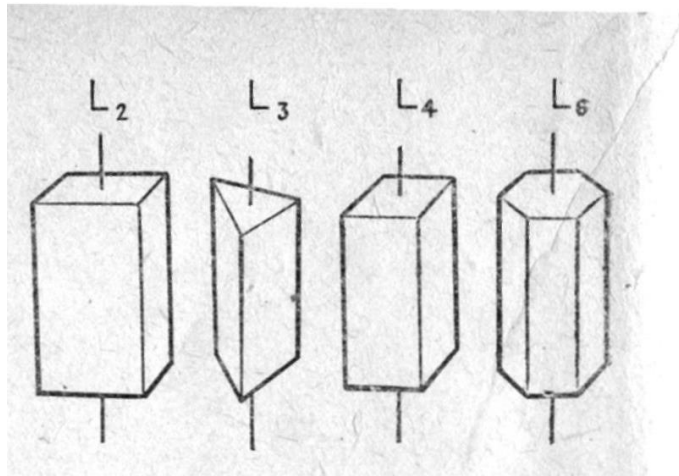
Элементы симметрии

- Трансляционные
- Точечные
- Неточечные

Элементы **точечной** симметрии кристаллов:

ОСИ И ПЛОСКОСТИ

Точечная симметрия – оставляет хотя бы одну точку пространства на месте



Оси: вращательная симметрия на
угол $2\pi/n$, $n=2,3,4,6$

Плоскости: зеркальная
симметрия, m

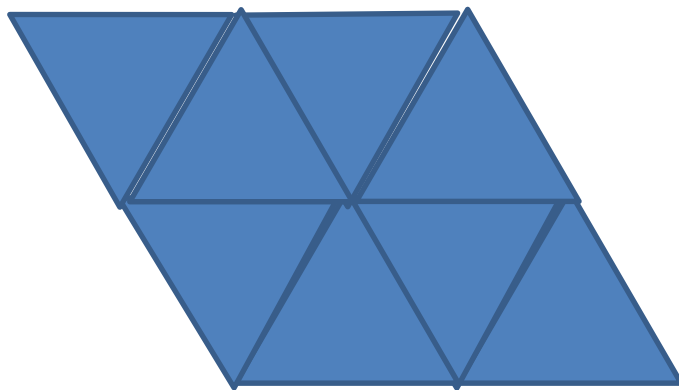
Комбинация: вращение + отражение

пример: инверсия = $m + 2\pi/2$

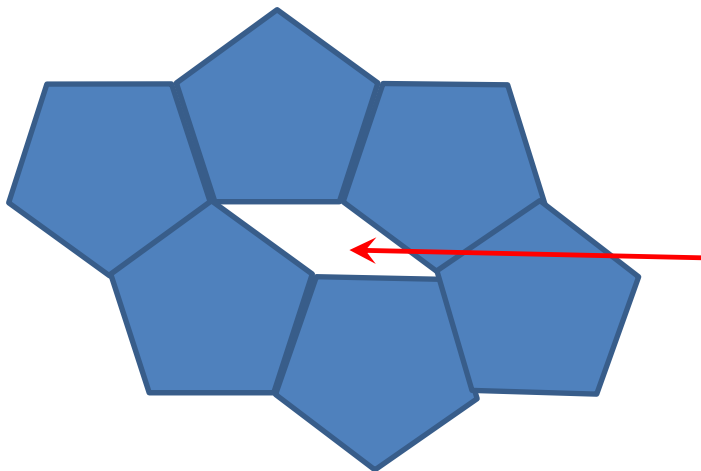
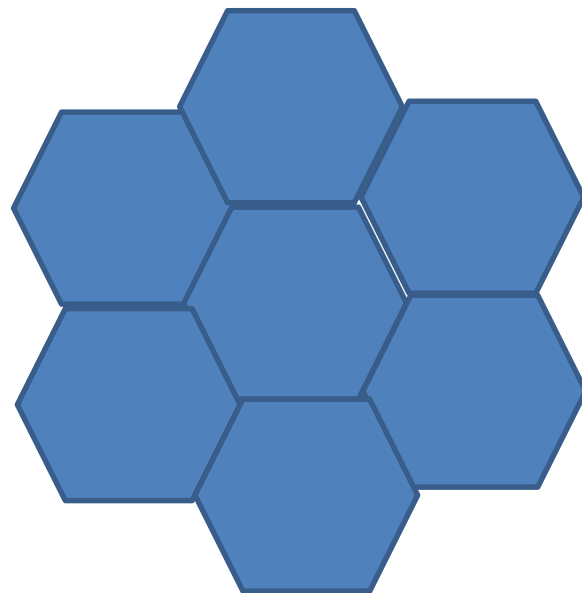
3D: всего 32 группы точечной симметрии

Возможные оси симметрии кристаллических структур

ось 3-го порядка



ось 6-го порядка

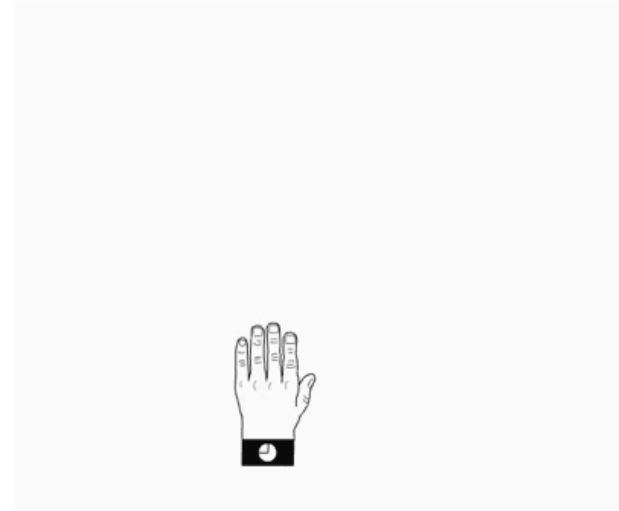
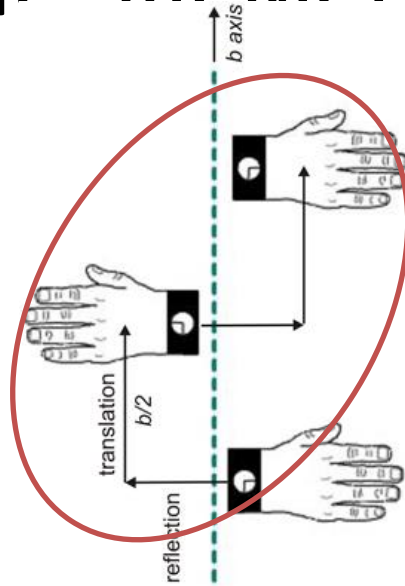


~~ось 5-го порядка~~

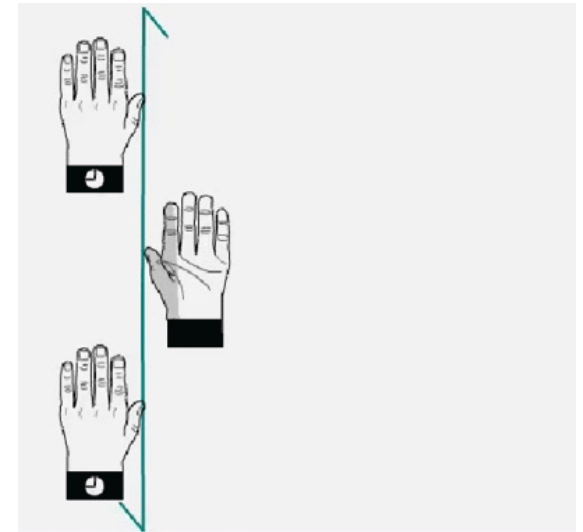
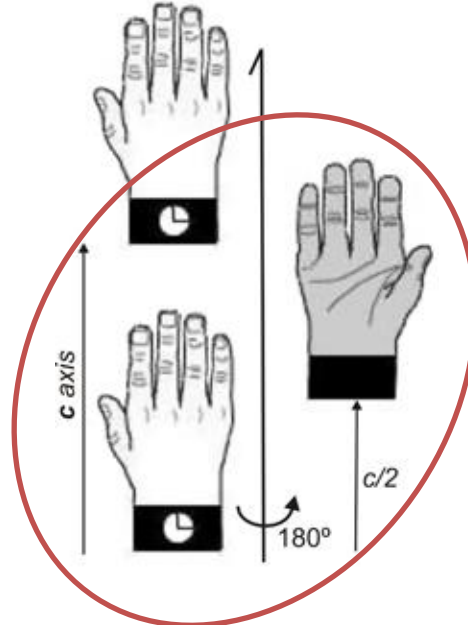
Нельзя заполнить
пространство
правильными
пятиугольниками!

Неточечные элементы симметрии

- Плоскость скользящего отражения (трансляция + отражение)



- Винтовая ось симметрии (трансляция + поворот)



Трансляция всегда меньше периода решетки!

Плоскости симметрии на примере NaCl

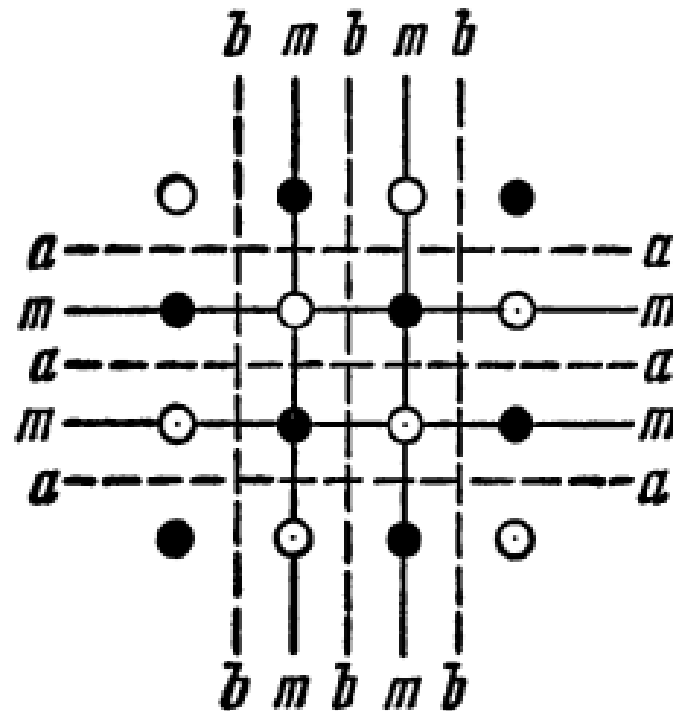


Рис. 8.1. Плоскости скользящего отражения a , b и зеркальные плоскости симметрии m в плоской сетке структуры NaCl (структура мыслится бесконечной).

Примеры неточечной симметрии



- Какой элемент симметрии?

Элементы симметрии кристаллических структур: резюме

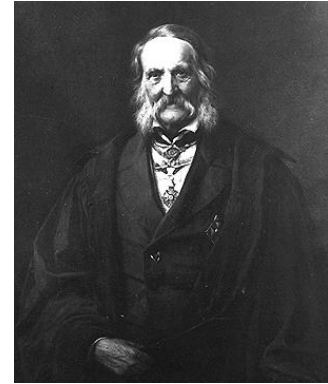
- Трансляционная
- Точечная: поворотные оси и плоскости отражения
- Неточечная: винтовые оси и плоскости скользящего отражения

3D: всего 32 группы точечной симметрии, И.Гессель, 1830 г.

230 групп пространственной симметрии (точечная + неточечные элементы),

Е. Федоров, А. Шёнфлис, 1890-1894 г.

Симметрия и свойства



1798—1895

- Принцип Ф.Э. Неймана (1885 г):

Элементы симметрии какого-либо физического свойства должны включать элементы симметрии точечной группы кристалла

Примеры?

Структура кристаллов (I)

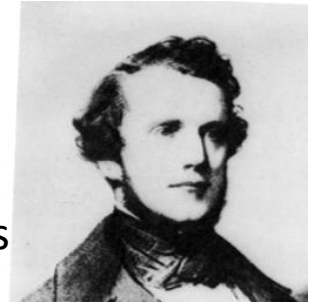
- Кристаллическая решетка. Элементарная ячейка. Примитивная ячейка
- Элементы симметрии.
- **Решетки Браве**

Решетки Браве

(трансляционная симметрия + точечная симметрия)

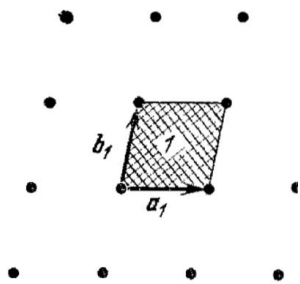
Классификация кристаллических решеток: решетки Браве

Огюст Браве
August Bravais
(1811-1863)



- Все точки решетки эквивалентны
- Элементарная ячейка выбирается как:
 - отвечает симметрии решетки (оси и пл.симметрии)
 - максимальное число прямых углов и равных сторон
 - минимальный объем

Двумерные решетки Браве (все)



косоугольная

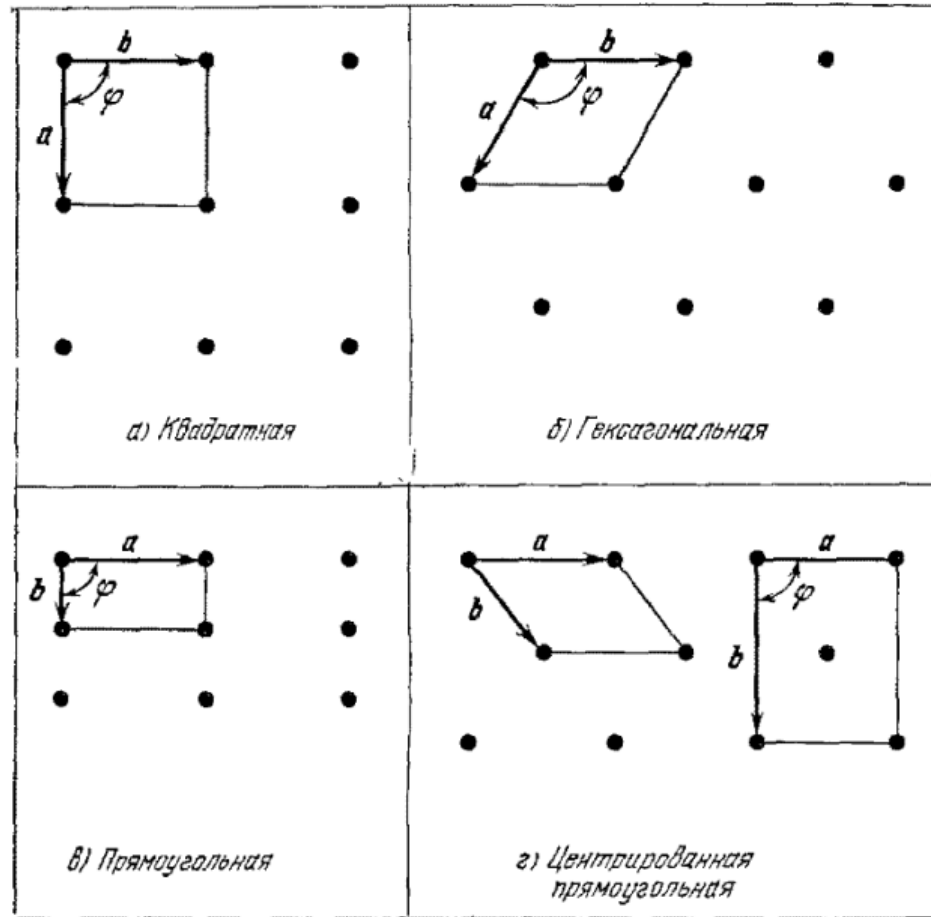


Рис. 1.13 Основные двумерные решетки. а) Квадратная; $|a| = |b|$, $\varphi = 90^\circ$. б) Гексагональная; $|a| = |b|$, $\varphi = 120^\circ$. в) Прямоугольная; $|a| \neq |b|$, $\varphi = 90^\circ$. г) Центрированная прямоугольная; показаны оси как для примитивной, так и для прямоугольной элементарной ячейки, для которой $|a| \neq |b|$, $\varphi = 90^\circ$.

Двумерные кристаллические решетки (все): решетки Браве

Решетка	Элементарная ячейка	Точечная группа симметрии
Косоугольная	Параллелограмм; $a \neq b$, $\varphi \neq 90^\circ$	2
Квадратная	Квадрат; $a = b$, $\varphi = 90^\circ$	4mm
Гексагональная	60°-ный ромб; $a = b$, $\varphi = 120^\circ$	6mm
Примитивная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b$, $\varphi = 90^\circ$	2mm
Центрированная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b$, $\varphi = 90^\circ$	2mm

Обозначение *mm* указывает на наличие двух плоскостей зеркального отражения (в проекции — прямых линий).

Физика конденсированных сред

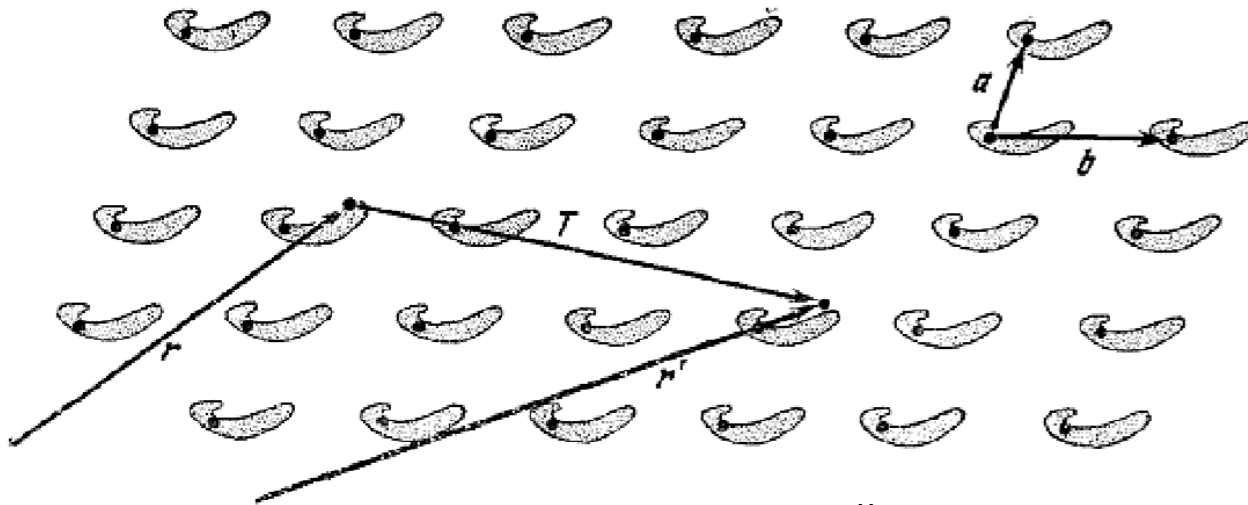
Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 5

Структура кристаллов (продолжение)

Идеальный кристалл: трансляционная симметрия

Бесконечное повторение одной структурной единицы (элементарной ячейки)



T – вектор трансляций

a, b – элементарные вектора трансляций или вектора примитивных трансляций

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} = \mathbf{r} + \mathbf{T}$$

Какие элементы пространственной симметрии у кристаллической структуры, показанной на рисунке?

Замечания к предыдущей лекции

- Не всякая точечная симметрия многогранника совместима с трансляционной симметрией
- Точечная симметрия внешней формы кристалла (огранки) воспроизводит симметрию элементарной ячейки и наоборот

*Закон постоянства углов в кристаллах
(Закон Стенона и Ромэ-де-л'Иля, 1669 г.):*

В кристаллах одного и того же вещества величина и форма граней, их взаимные расстояния и даже их число могут меняться. Однако углы между соответствующими гранями и ребрами остаются при этом постоянными.



3D: 6 крист.систем и 14 решеток Браве

(нет общепринятых способов разбиения на системы и сингонии)



Огюст Браве, 1849

August Bravais

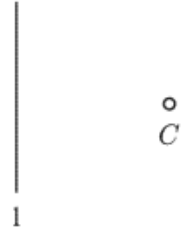
(1811-1863)

гексагональная система

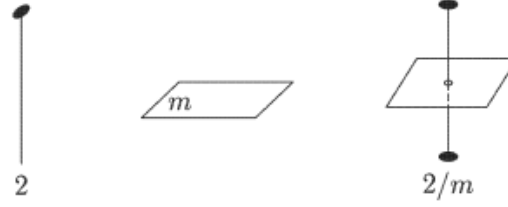
<div>система</div> <div>сингония</div> <div>тип решетки</div>	триклинная	моноклинная	ромбическая	тетрагональная	тригональная (ромбоэдрическая)	гексагональная	кубическая
	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
примитивный							
базоцентрированный							
объемноцентрированный							
гранецентрированный							

Элементы симметрии кристаллографических групп

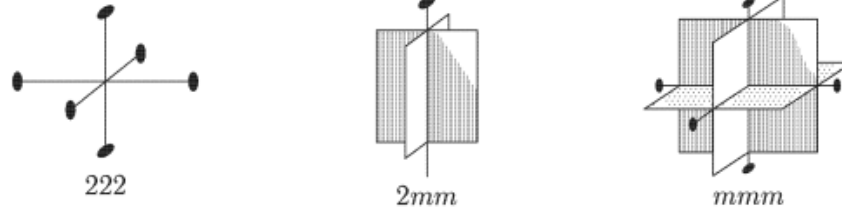
Триклинная система



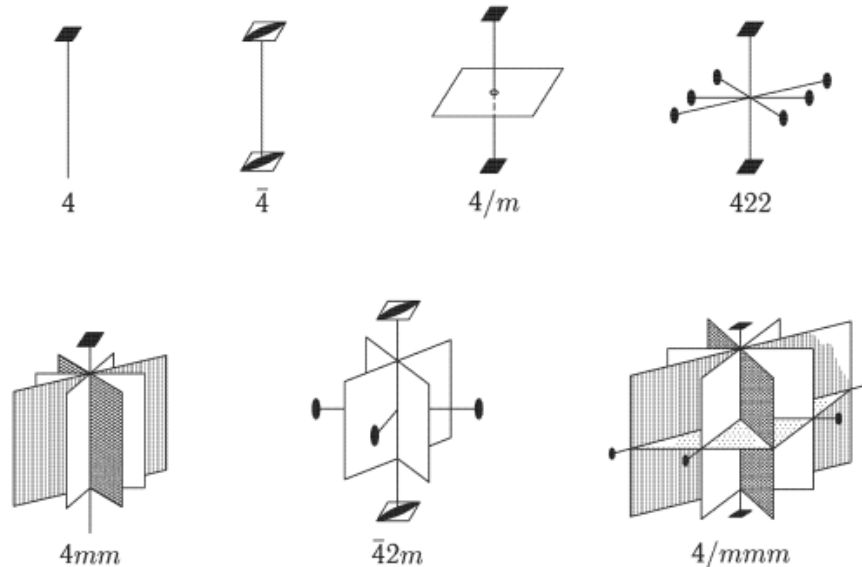
Моноклинная система



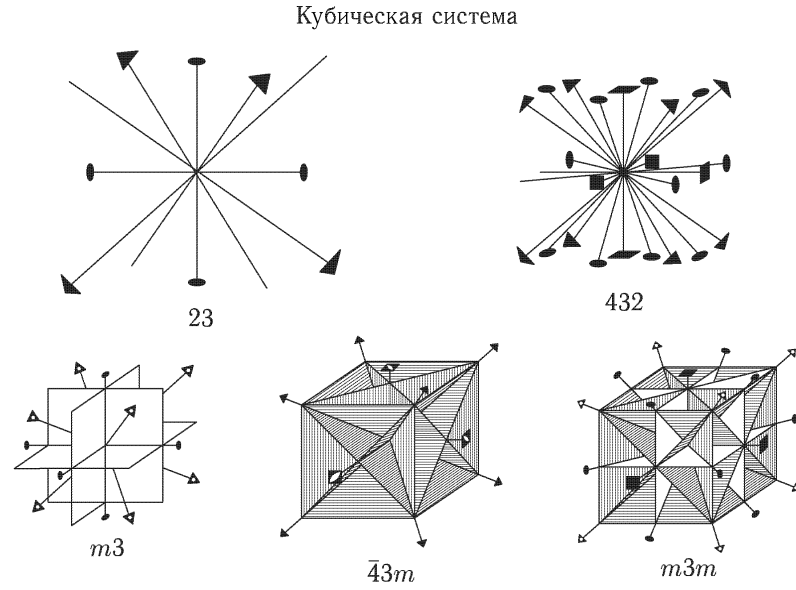
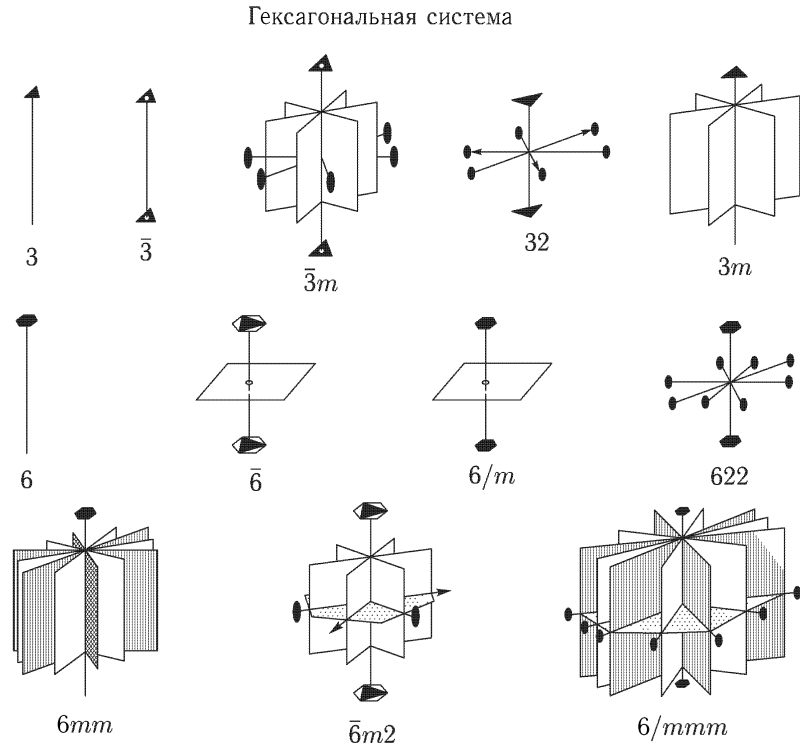
Ромбическая система



Тетрагональная система



Элементы симметрии кристаллографических групп

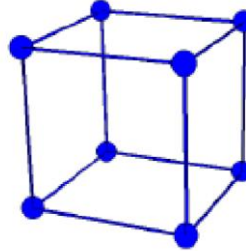


Кристаллографическая номенклатура – 32 класса

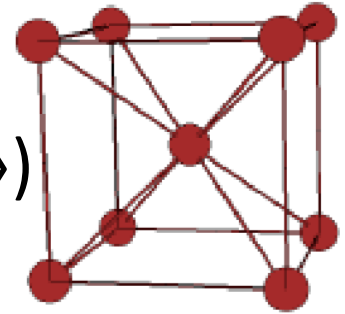
Система	Формула симметрии	Номенклатура		
		Международная	Шубникова	Шенфлиса
Триклинная	1 C	1 $\bar{1}$	1 $\bar{2}$	C_1 $C_i = S_2$
Моноклинная	2 m $2mC$	2 m $2/m$	2 m $2 : m$	C_2 $C_{1h} = C_s$ C_{2h}
Ромбическая	2^3 $2m^3$ 2^3m^3C	222 $mm2$ mmm	$2 : 2$ $2 \cdot m$ $m \cdot 2 : m$	$D_2 = V$ C_{2v} $D_{2h} = V_h$
Тетрагональная	4 42^4 $4mC$ $4m^4$ 42^4m^5C $\bar{4}$ $\bar{4}2^2m^2$	4 422 $4/m$ $4mm$ $4/mmm$ $\bar{4}$ $\bar{4}2m$	4 $4 : 2$ $4 : m$ $4 \cdot m$ $m \cdot 4 : m$ $\bar{4}$ $\bar{4} \cdot m$	C_4 D_4 C_{4h} C_{4v} D_{4h} S_4 $D_{2d} = V_d$
Гексагональная	3 32^3 $3m^3$ $\bar{3}$ $\bar{3}2^3m^3C$ 6 $3m(\bar{6})$ 32^3m^4 62^6 $6mC$ $6m^6$ 62^6m^7C	3 32 $3m$ $\bar{3}$ $\bar{3}m$ 6 $\bar{6}$ $\bar{6}m2$ 622 $6/m$ $6mm$ $6/mmm$	3 $3 : 2$ $3 \cdot m$ $\bar{6}$ $\bar{6} \cdot m$ 6 $3 : m$ $m \cdot 3 : m$ $6 : 2$ $6 : m$ $6 \cdot m$ $m \cdot 6 : m$	C_3 D_3 C_{3v} $C_{3i} = S_4$ D_{3d} C_6 C_{3h} D_{3h} D_6 D_{6h} C_{6v} D_{6h}
Кубическая	2^33^4 $\bar{3}^42^3m^3C$ $\bar{4}^33^4m^6$ $4^33^42^6$ $4^3\bar{3}^42^6m^9C$	23 $m\bar{3}$ $\bar{4}3m$ 432 $m\bar{3}m$	$3/2$ $\bar{6}/2$ $3/\bar{4}$ $3/4$ $\bar{6}/4$	T T_h T_d O O_h

Типы решеток (ячеек) Браве

– примитивная (1 «атом»)



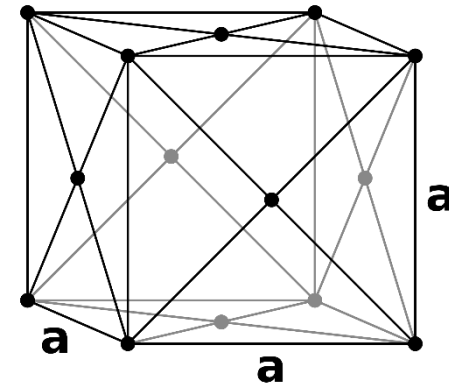
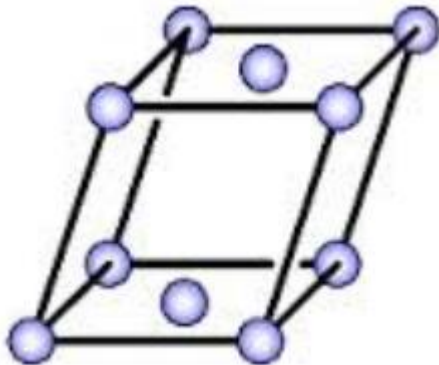
– объёмно-центрированная, **I**(**n**ner)(?«атомов»)



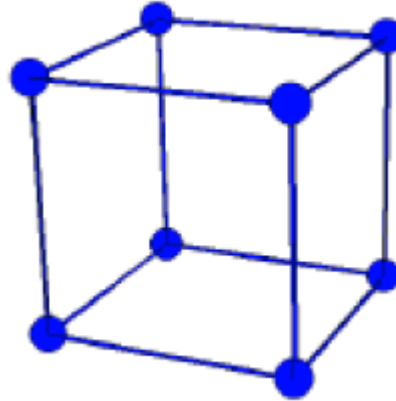
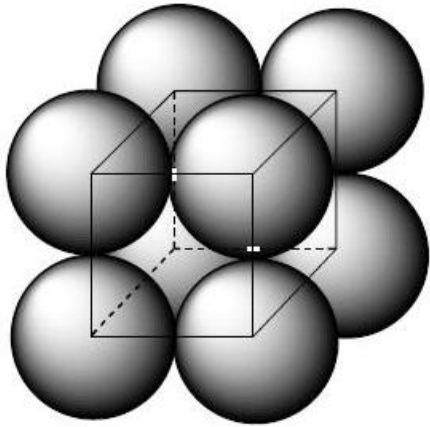
– гранецентрированная, **F**, **F**ace-centered, (? атомов)

– базоцентрированная, **C**(side-**C**entered)

(? атомов)



Примитивная кубическая решетка



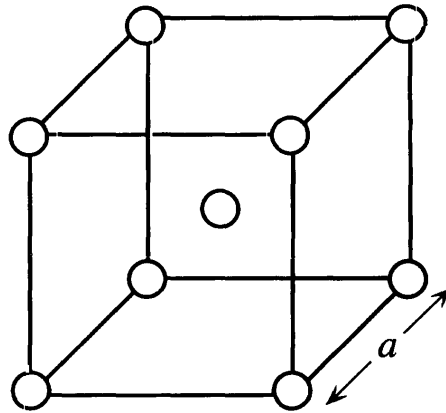
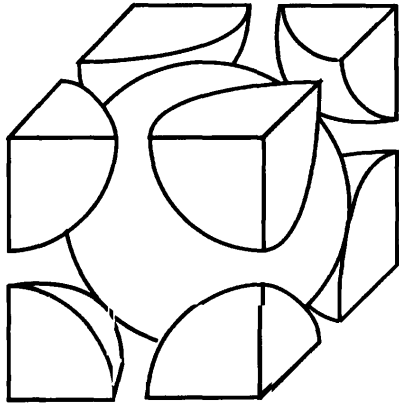
Элементарная ячейка

Плотность упаковки=объем атомов/ объем эл.ячейки = $\frac{(4/3)\pi(a/2)^3}{(a^3)}$

$= \pi / 6 = 52\%$

- Mn, P, O

Объёмно-центрированная кубическая решетка (ОЦК)



Число атомов на ячейку?

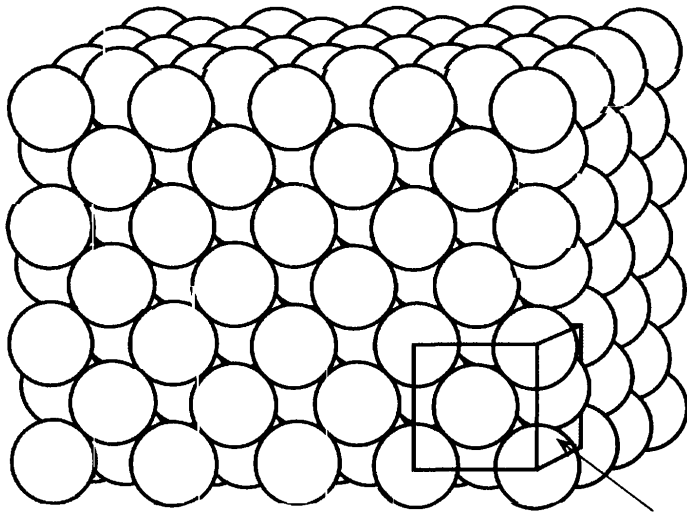
Элементарная ячейка

Плотность упаковки =
$$\frac{(4/3)\pi(\sqrt{3}a/4)^3}{(a^3/2)}$$

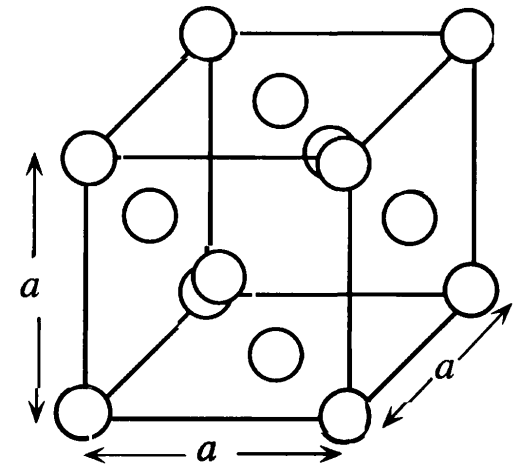
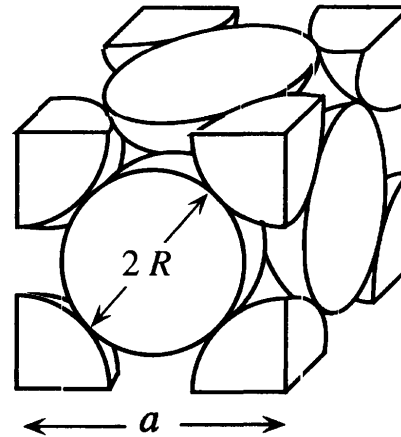
- Все щелочные металлы, Li, K....
- Mo, Cs, Ba, Nb

$$= \sqrt{3}\pi / 8 = 68\%$$

Гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК)



Элементарная ячейка



ДЗ: получить формулу

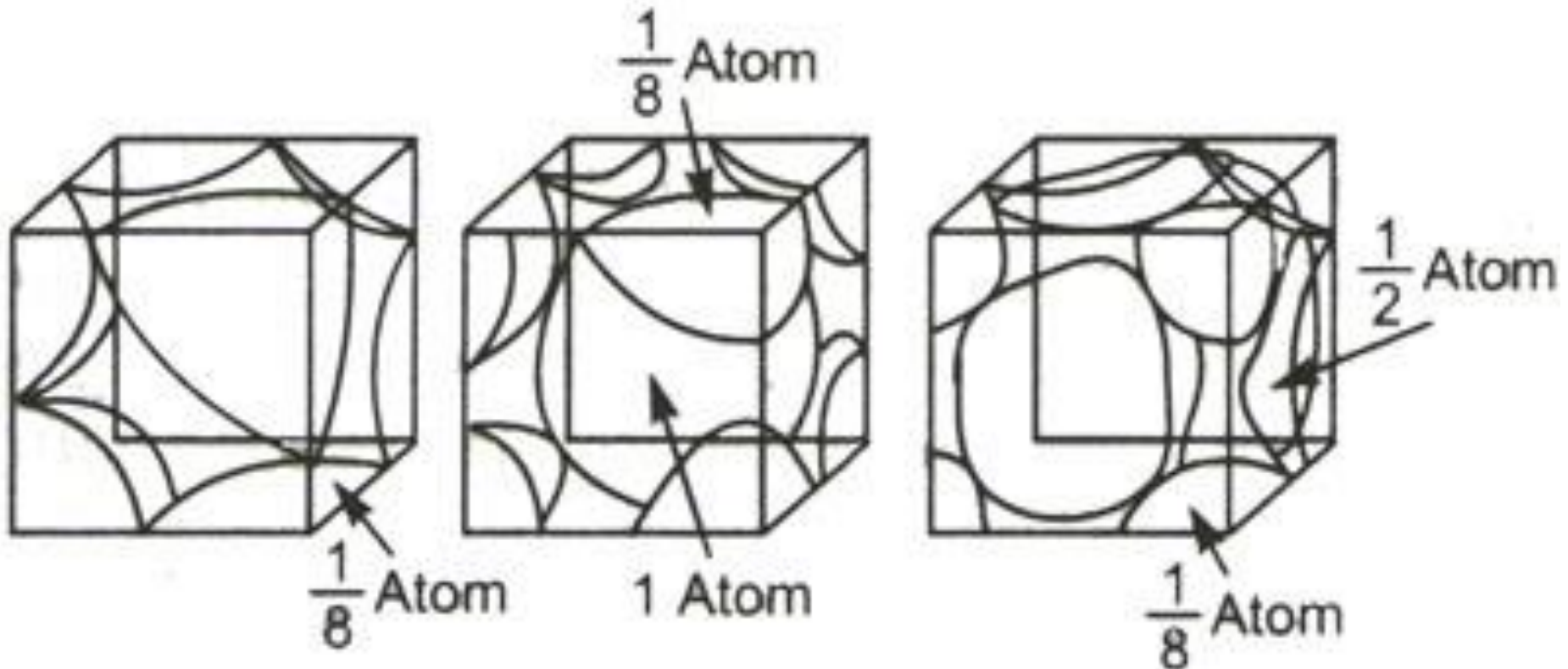
Плотность упаковки $= \sqrt{2}\pi / 6 = 74\% (!)$

- Инертные газы
- Ca, Cu, Ag, Au, Al, Ni, Pt, Pd, Ir, Rh

Плотнупакованная
кристаллическая структура

Все кубические решетки

Примитивная (1ат.) ОЦК (2 ат.) ГЦК (4 ат.)



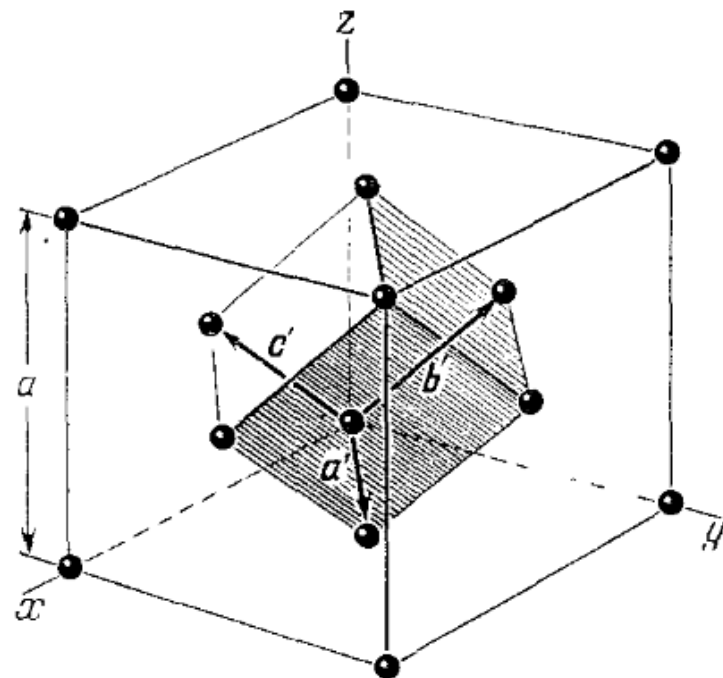
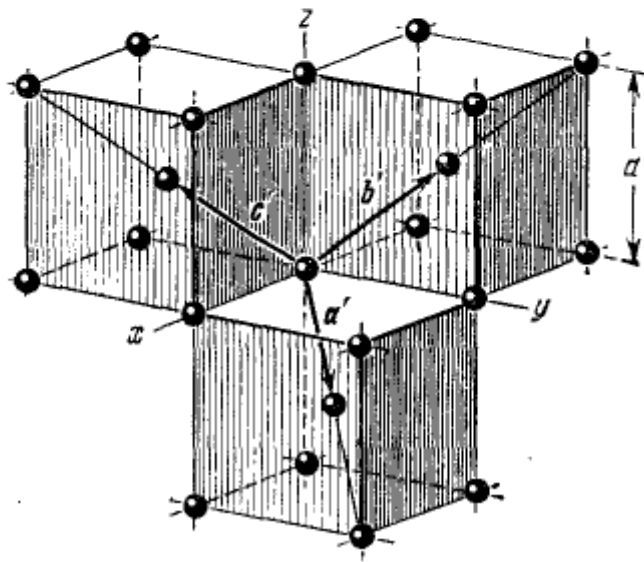
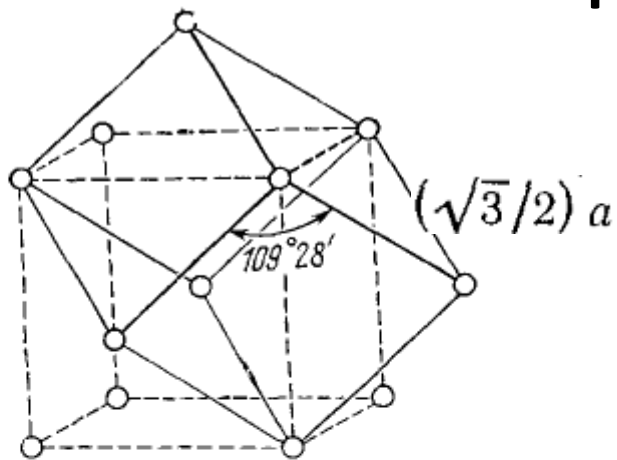
Плотность упаковки (объем атомов на объем ячейки)

52%

68%

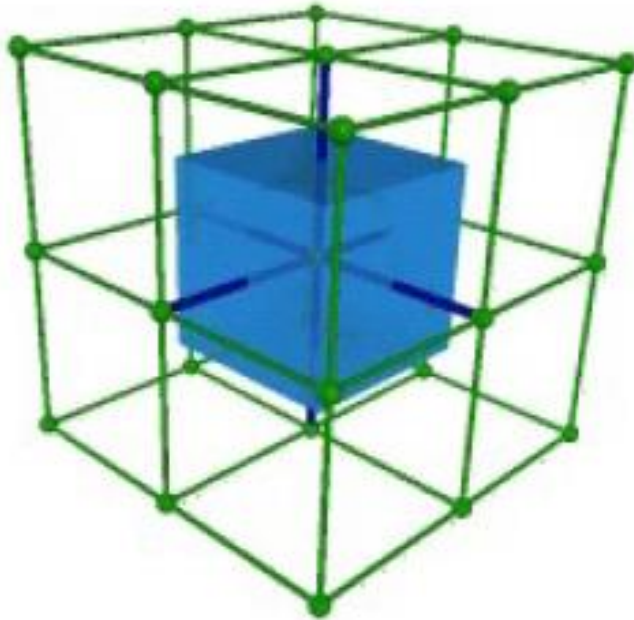
74%

Примитивные ячейки ОЦК и ГЦК (ромбоэдры)



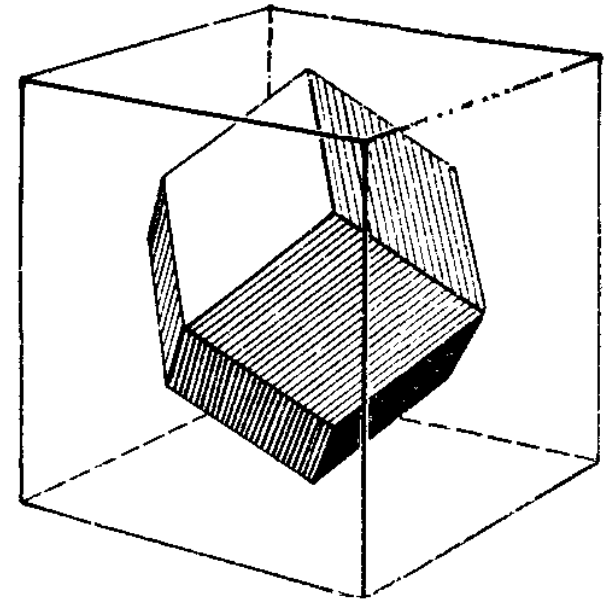
Углы между a' , b' и c' равны 60° .

Ячейки Вигнера-Зейтца кубических решеток: примитивная и ОЦК



Примитивная(простая)

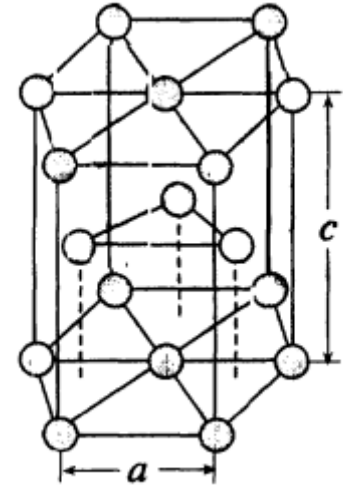
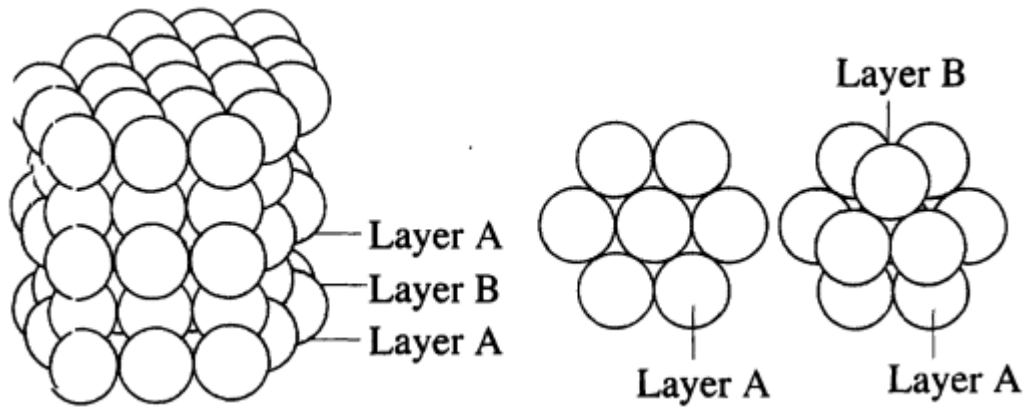
Ячейка ВЗ: куб



ОЦК

ромбододекаэдр

Гексагональная плотноупакованная структура (еще один способ плотной упаковки шаров)



Плотность упаковки=74%

ДЗ: получить формулу

Гексагональная упаковка:

- Zn, Be, Mg, C, B, N, Cd, Re, Os, Ru....

3D: 6 крист.систем и 14 решеток Браве

(нет общепринятых способов разбиения на системы и сингонии)



Огюст Браве, 1849
August Bravais
(1811-1863)

гексагональная система

система

сингония

ТИП
РЕШЕТКИ

ТРИКЛИННАЯ

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

МОНОКЛИН-
НАЯ

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ,$$

$$\beta \neq 90^\circ$$

РОМБИЧЕС-
КАЯ

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

ТЕТРАГО-
НАЛЬНАЯ

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

ТРИГОНАЛЬНАЯ
(РОМБОЭДРИ-
ЧЕСКАЯ)

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

ГЕКСАГОНАЛЬ-
НАЯ

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ,$$

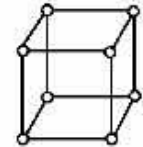
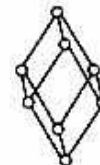
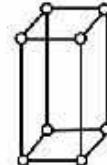
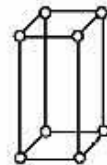
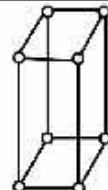
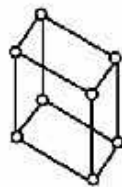
$$\gamma = 120^\circ$$

КУБИЧЕСКАЯ

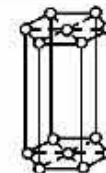
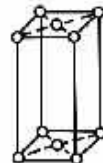
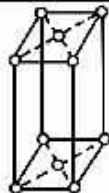
$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

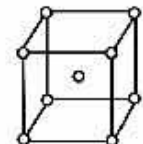
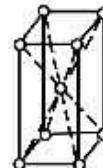
ПРИМИТИВНЫЙ



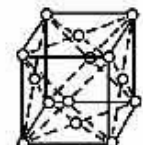
БАЗОЦЕНТРИРОВАН-
НЫЙ



ОБЪЕМНОЦЕНТРИ-
РОВАННЫЙ

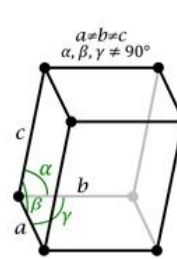


ГРАНЕЦЕНТРИРО-
ВАННЫЙ

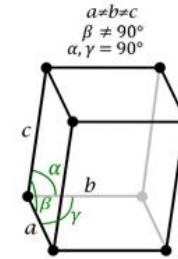


Почему нет среди решеток Браве?

- Триклинная: I, C, F
- Моноклинная: I, B
- Тетрагональная: C, F
- Кубическая: C

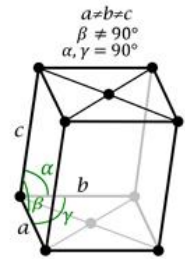


Triclinic

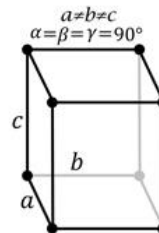


P

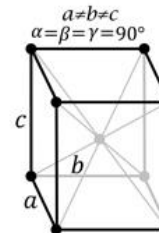
Monoclinic



C



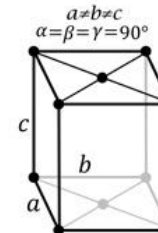
P



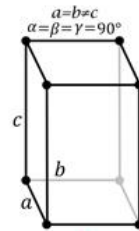
I

Orthorhombic

C

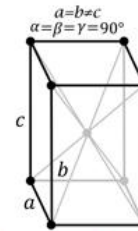


F

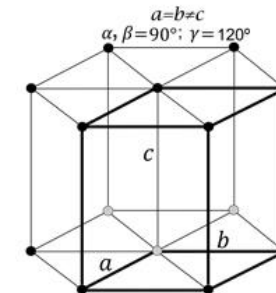


P

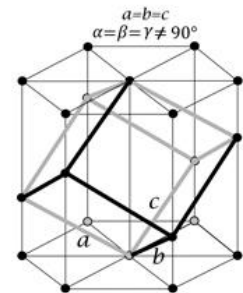
Tetragonal



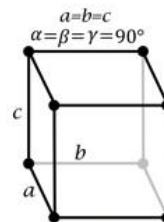
I



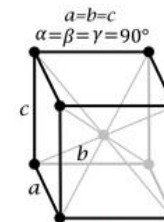
Trigonal / Hexagonal P



Trigonal R

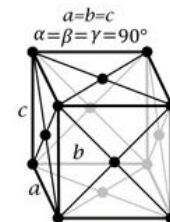


P



I

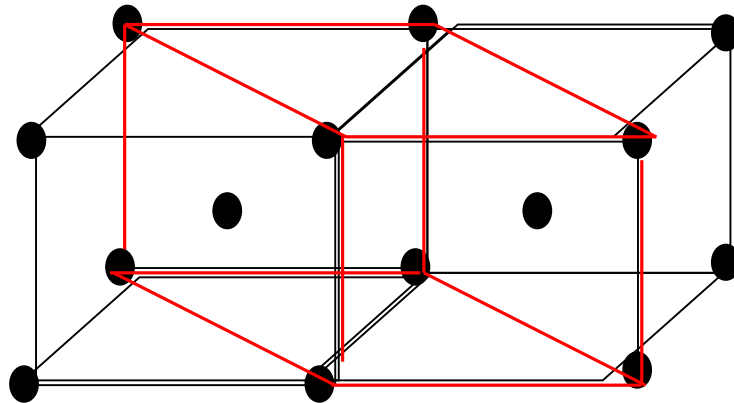
Cubic



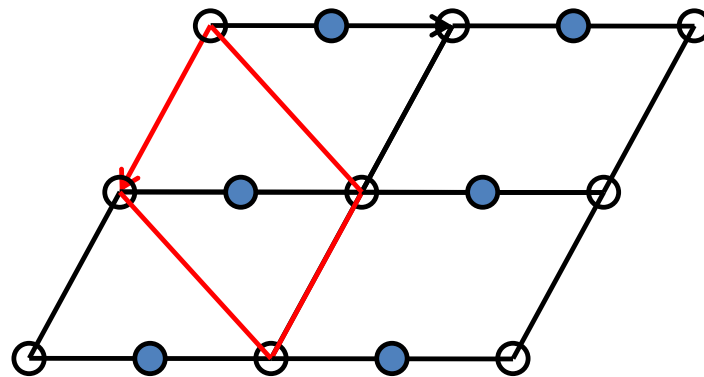
F

моноклинная I = моноклинная C

- 3D

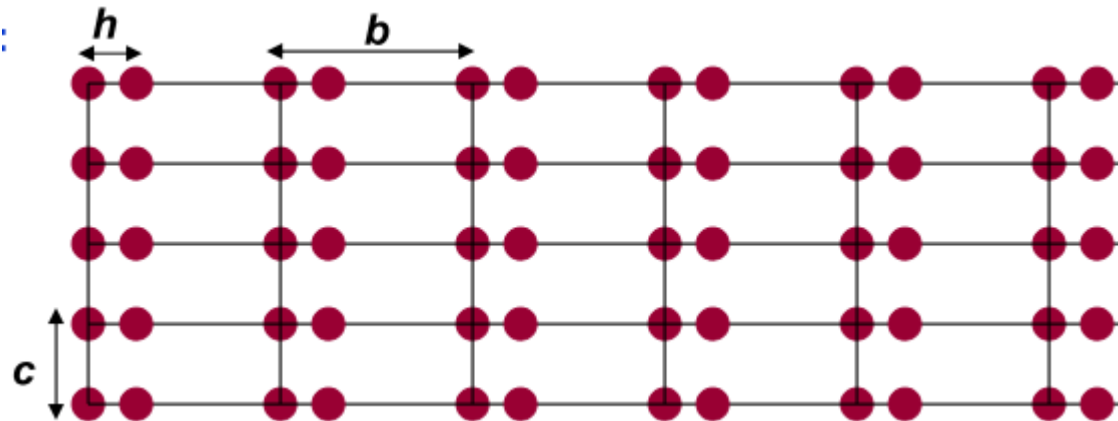


- 2D

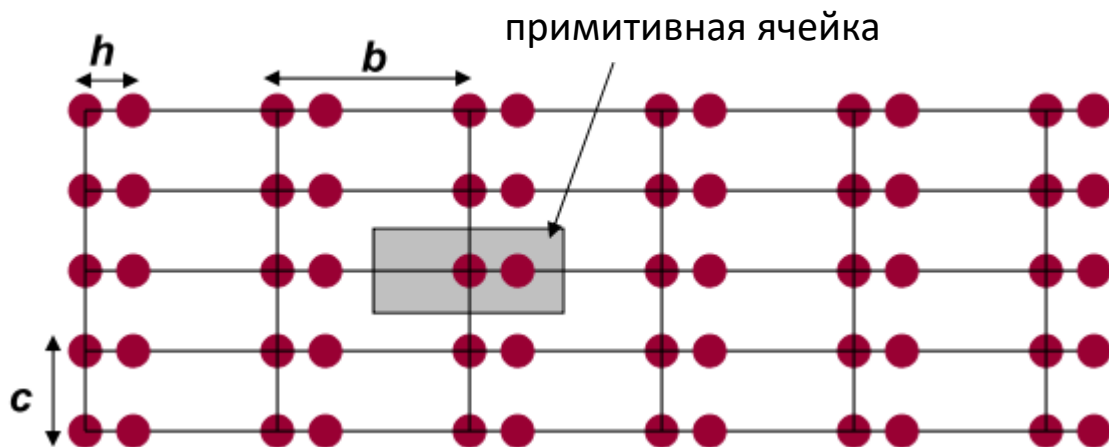


Кристаллическая структура =
решетка + базис

Решетка+базис

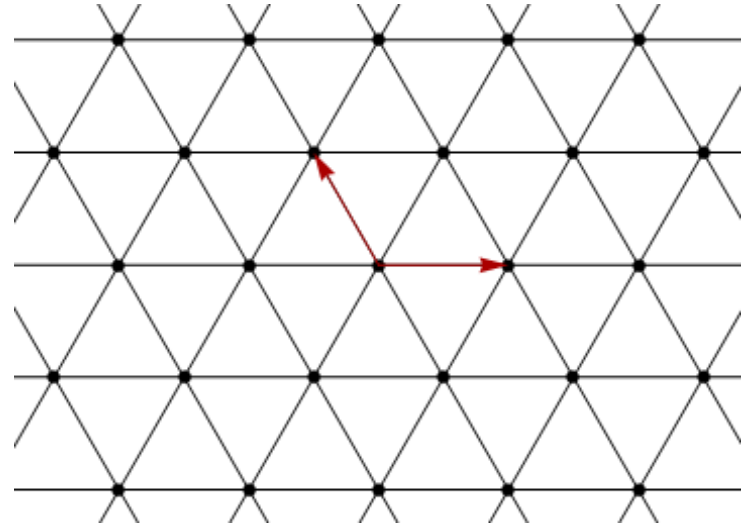
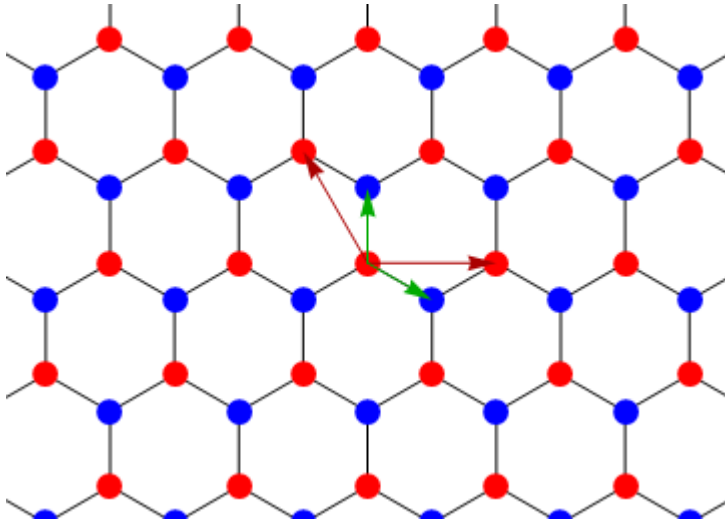


- Решетка Браве?



Базис: 2 атома, базисные вектора $\vec{d}_1 = 0$
 $\vec{d}_2 = h \hat{x}$

Графен: решетка Браве



Красные и синие «атомы» одинаковы решетка из красных «атомов»

- Какая из решеток - Браве?

Решетка+базис

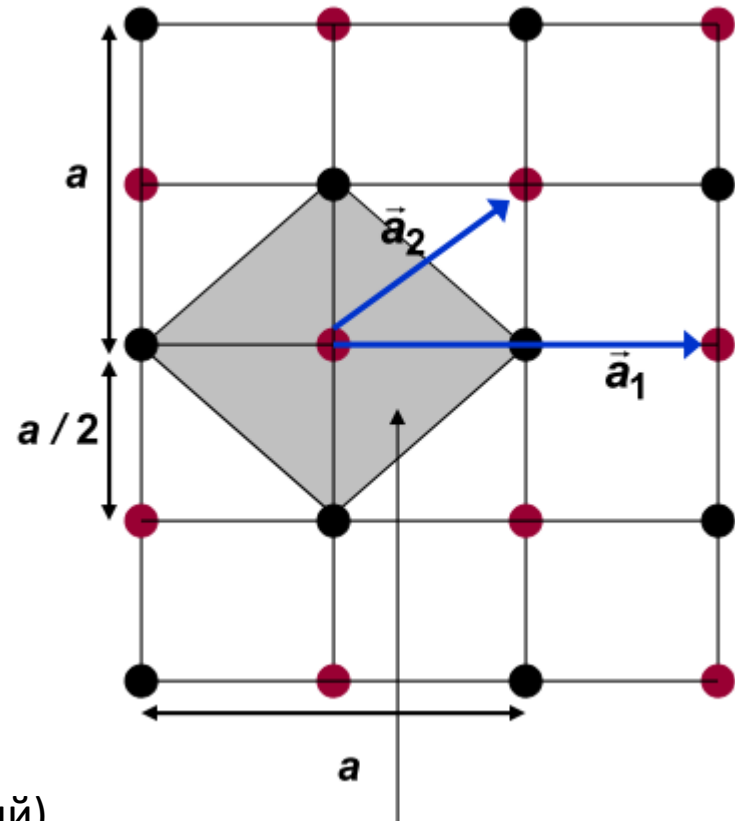
- Два типа атомов(молекул)
- Не решетка Браве ($a/2, a/2$)
- Примитивные вектора трансляций для ячейки ВЗ

$$\vec{a}_1 = a \hat{x} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y}$$

- Объем прим. ячейки $a^2/2$
- Базисные вектора:

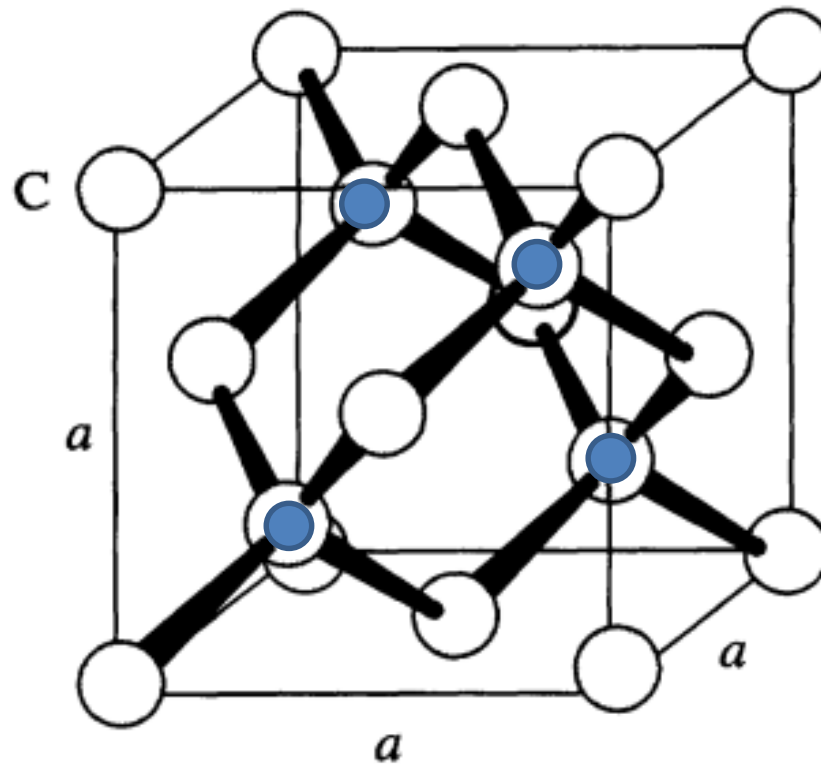
$$\vec{d}_1 = 0 \quad \text{первый атом (красный)}$$

$$\vec{d}_2 = \frac{a}{2} \hat{x} \quad \text{второй атом (черный)}$$



Ячейка Вигнера-Зейтца
(строим по красным точкам,
т.е., точкам решетки Браве)

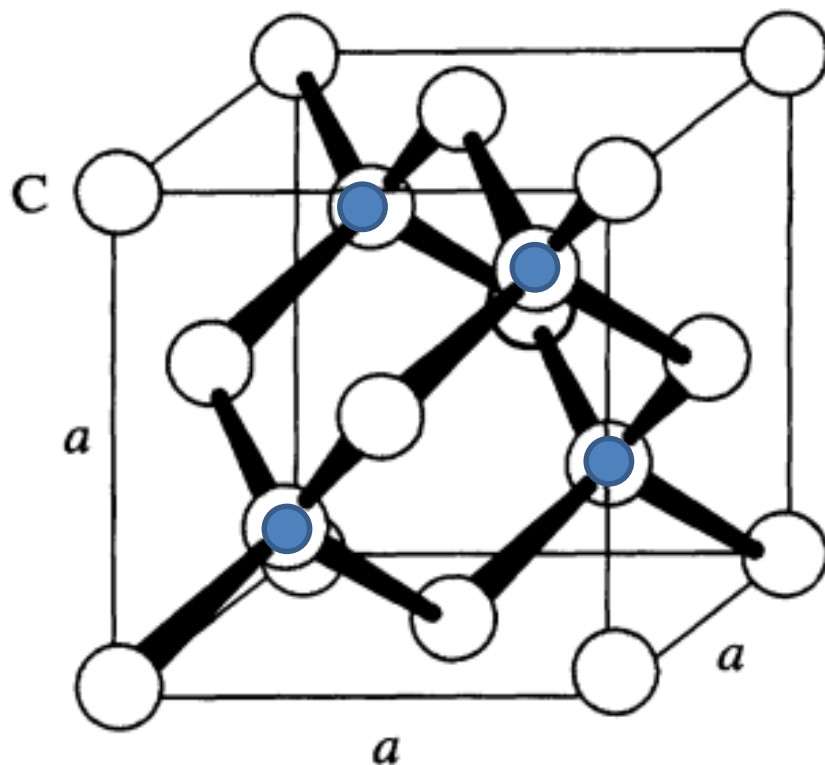
Алмазная решетка (C, Si, Ge)



Синим цветом
помечены атомы
внутри эл.яч.

- Не решетка Браве (если брать все атомы)
- ГЦК, базис- 2 атома: $(0,0,0)$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
- Плотность упаковки (шары) 34%
- Плотность vs твердость

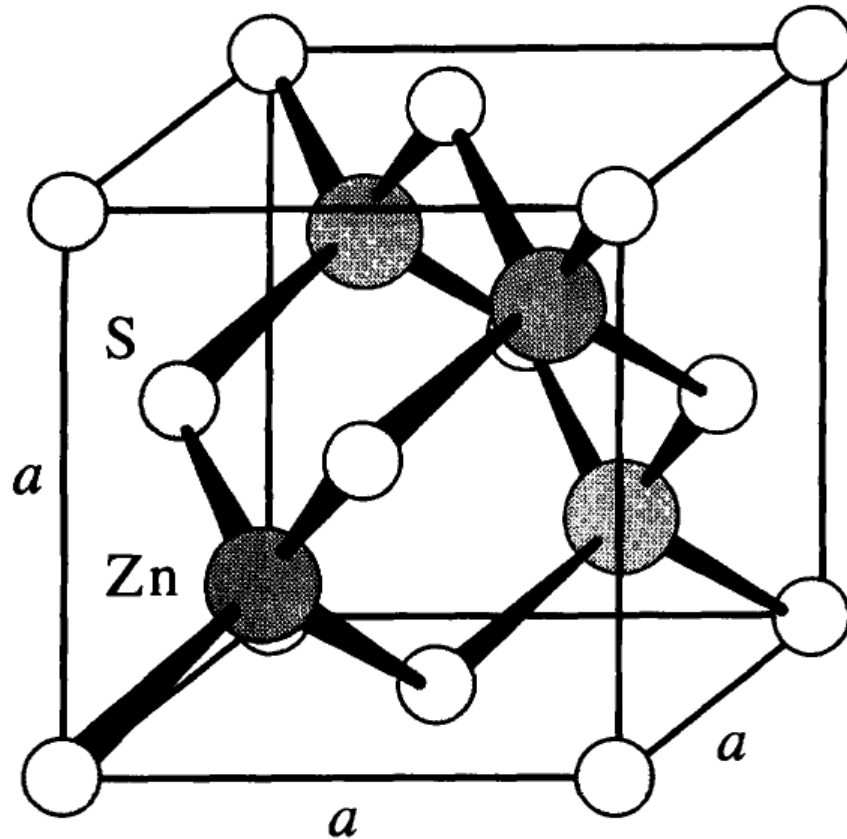
Алмазная решетка: C, Si, Ge



Синим цветом
помечены атомы
внутри эл.яч.

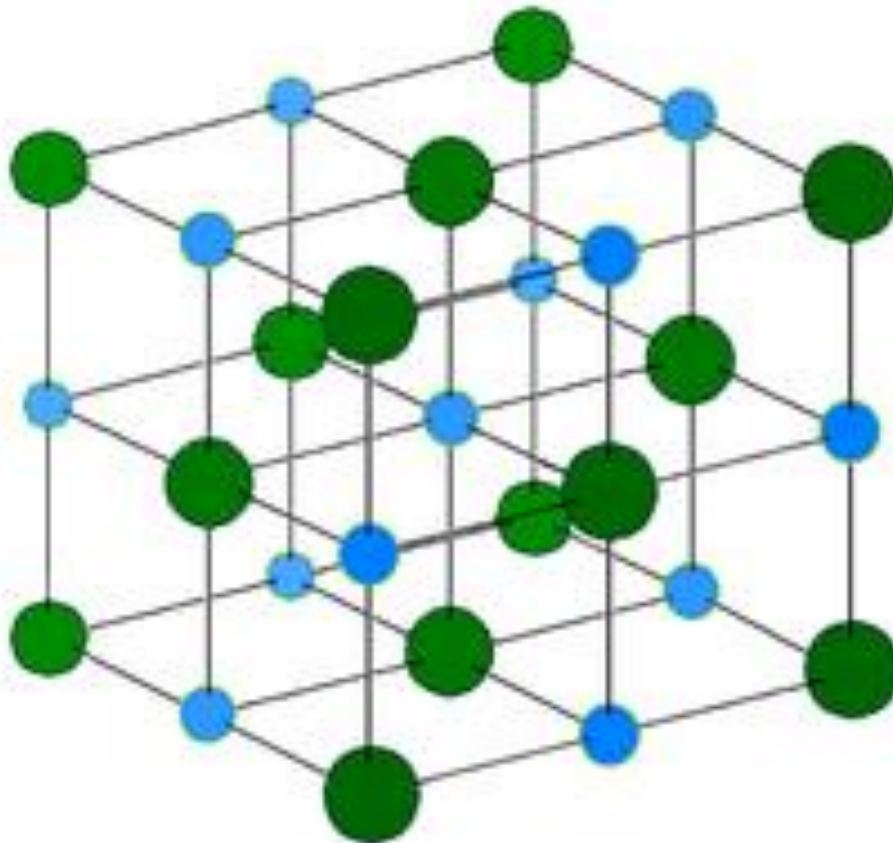
	С (алмаз)	Si	Ge
Постоянная решетки a , Å	3.56	5.43	5.65
Межатомное расстояние $a \cdot \sqrt{3}/4$, Å	1.54	2.33	2.43

Структура «цинковой обманки» (алмазная решетка)



- ZnS, GaAs, AlAs, InAs, ZnTe...

NaCl



Цвет Na, Cl?

Какая решетка?

ГЦК

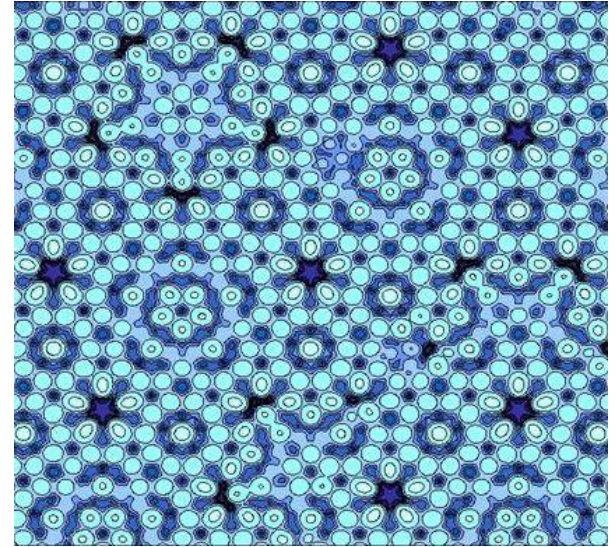
$Fm\bar{3}m$

- $a = 0,56 \text{ нм}$

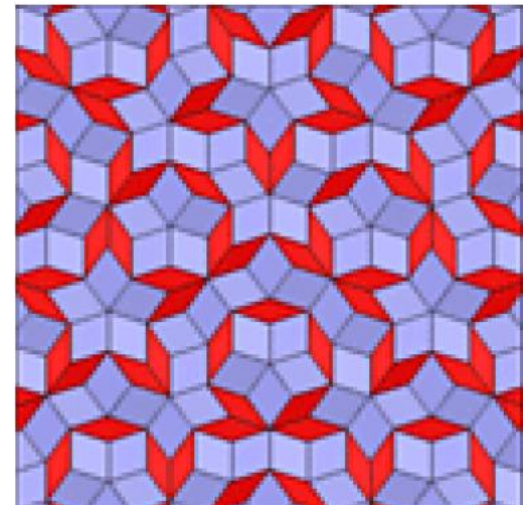
Квазикристаллы (шехтманиты)

- Открыты 1982 г., Дан Шехтман
- Нобелевская премия 2011 г.

- Порядок, но нет трансляционной симметрии
- Ось симметрии 5-го порядка



Сплав Al-Pd-Mn, поверхность потенциальной энергии



Апериодический орнамент Пенроуза с осью симметрии 5-го порядка

Контрольные вопросы

- Что означает трансляционная симметрия?
- Что такое элементарная ячейка?
- Примитивная и элементарная ячейка: что общего и различного
- Что такое ячейка Вигнера-Зейтца? Как ее построить?
- Что такое кристаллическая решетка?
- Что такое базис?
- Какие вы знаете элементы симметрии?
- Опишите неточечные элементы симметрии.
- Какие порядки могут быть у винтовых осей симметрии?
- Почему нет кристаллов с осями симметрии 5-го и 7-го порядков?
- Что такое решетка Браве?
- Какие кристаллические структуры отвечают наиболее плотной упаковке атомов?
- Что такое квазикристаллы?

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

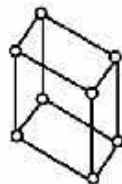
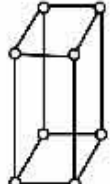
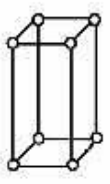
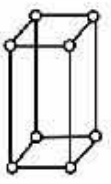
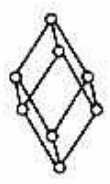
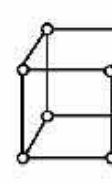
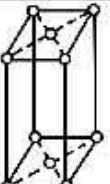
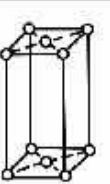
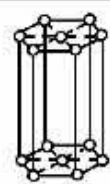
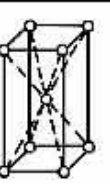
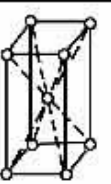
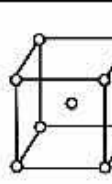
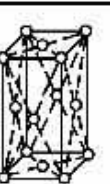

Лекция 6

Структура кристаллов

3D: 6 крист.систем и 14 решеток Браве

Оси: a, b, c ; углы α, β, γ

гексагональная система

<div>система</div> <div>СИНГОНΙΑ</div> <div>ТИП РЕШЕТКИ</div>	ТРИКЛИННАЯ	МОНОКЛИН- НАЯ	РОМБИЧЕС- КАЯ	ТЕТРАГО- НАЛЬНАЯ	гексагональная система		КУБИЧЕСКАЯ
	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	ТРИГОНАЛЬНАЯ (РОМБОЭДРИ- ЧЕСКАЯ)	ГЕКСАГОНАЛЬ- НАЯ	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ПРИМИТИВНЫЙ							
БАЗОЦЕНТРИРОВАН- НЫЙ							
ОБЪЕМНОЦЕНТРИ- РОВАННЫЙ							
ГРАНЕЦЕНТРИРО- ВАННЫЙ							

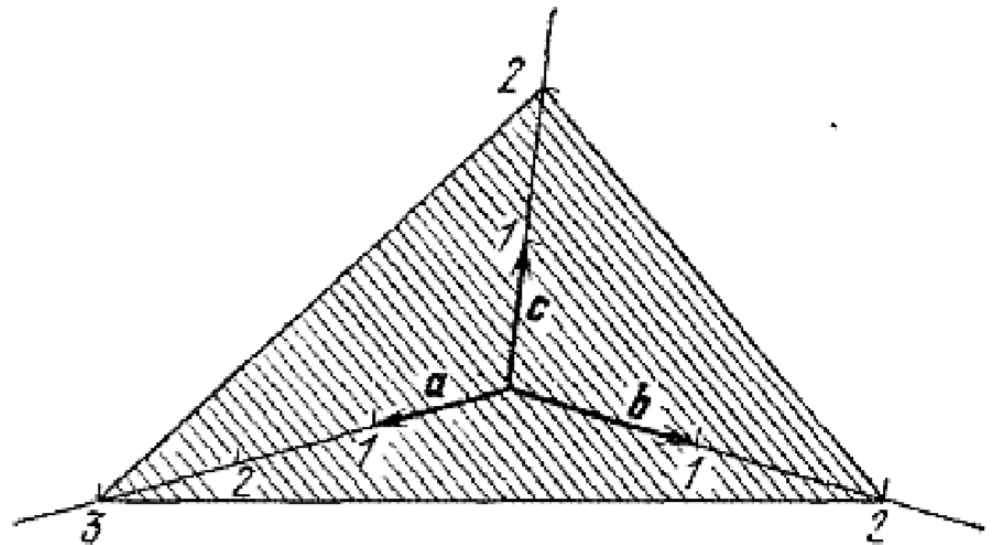
Структура кристаллов

- Индексы Миллера
- Рентгеновская дифракция. Условие Брэгга
Уравнение Лауэ
- Обратная решетка

Индексы Миллера

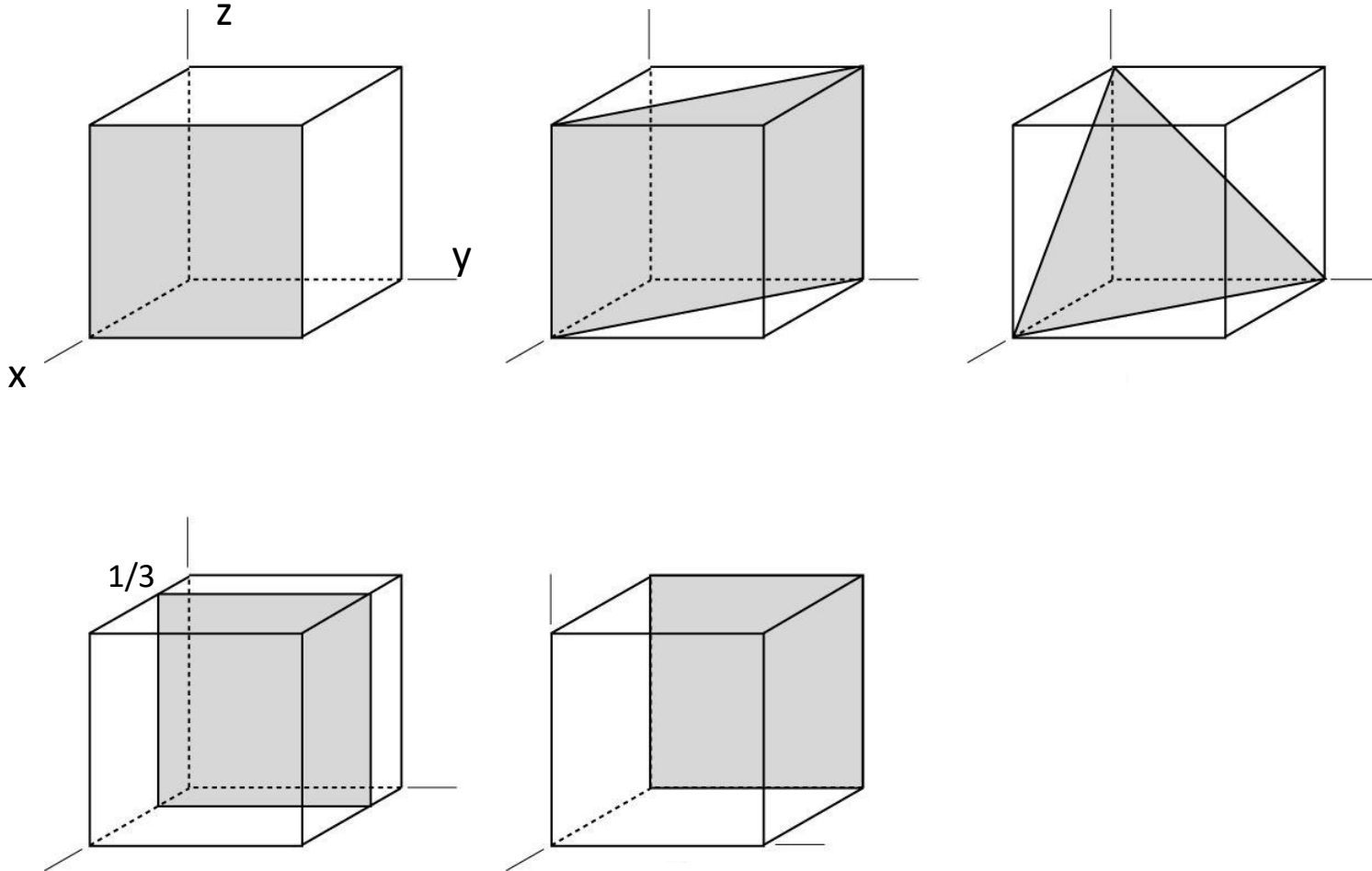
- плоскости (hkl)

Рис. 1.20. Плоскость, показанная на рисунке, отсекает на осях координат отрезки $3a$, $2b$ и $2c$. Обратные числа равны $1/3$, $1/2$, $1/2$. Наименьшие целые числа, отношения между которыми равны отношению указанных дробей, есть 2, 3, 3. Таким образом, индексы Миллера данной плоскости есть (233).



Индексы Миллера в кубической решетке

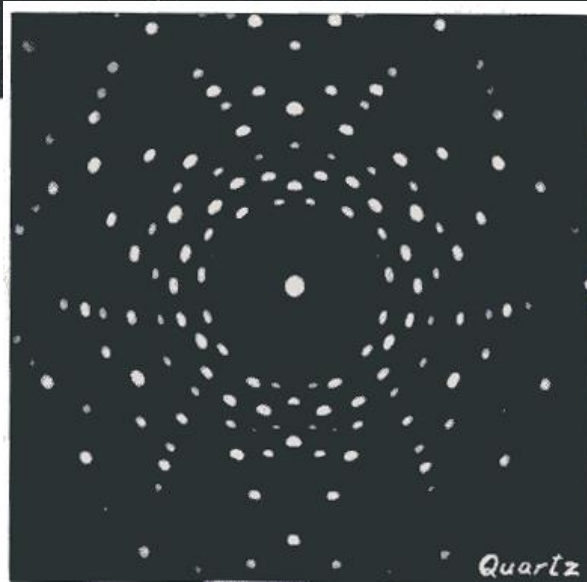
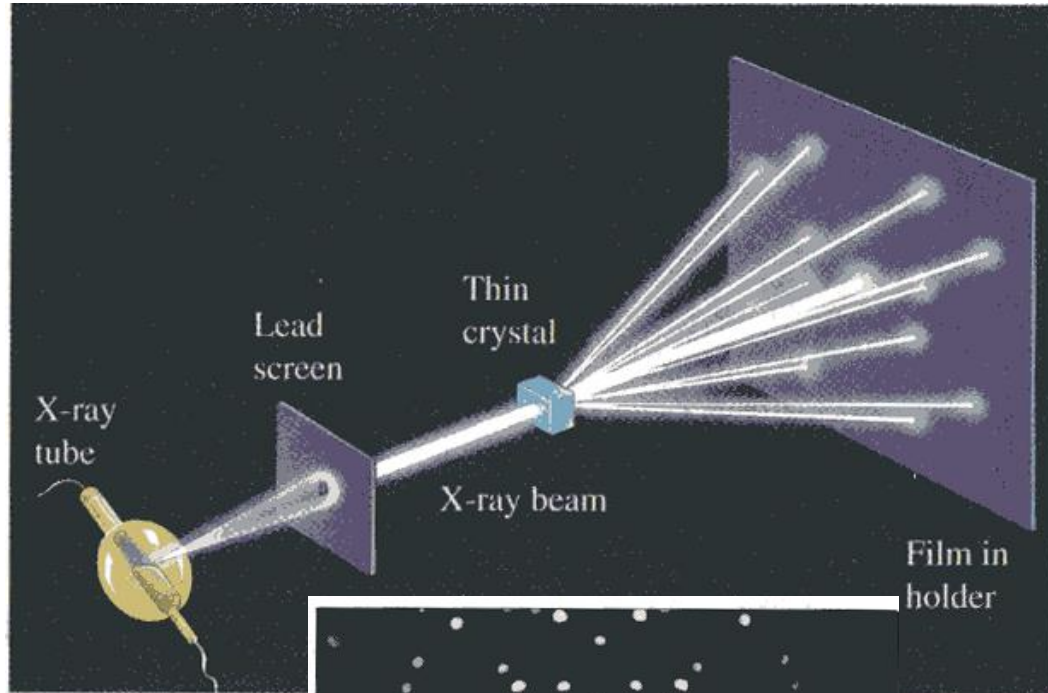
- Нормали к плоскости (hkl) = направления $[hkl]$



Структура кристаллов

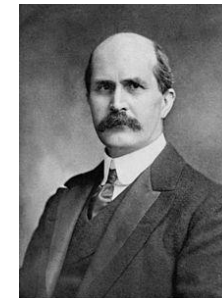
- Индексы Миллера
- **Рентгеновская дифракция. Условие Брэгга. Уравнение Лауэ**
- Обратная решетка

Рентгеновская дифракция

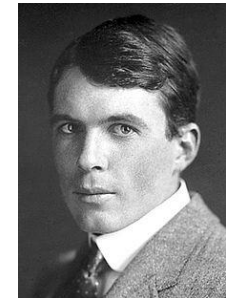


Макс фон Лауэ (1879-1960)

Нобелевская премия 1914 г.
«за открытие дифракции
рентгеновских лучей на кристаллах»



(1862-1942)

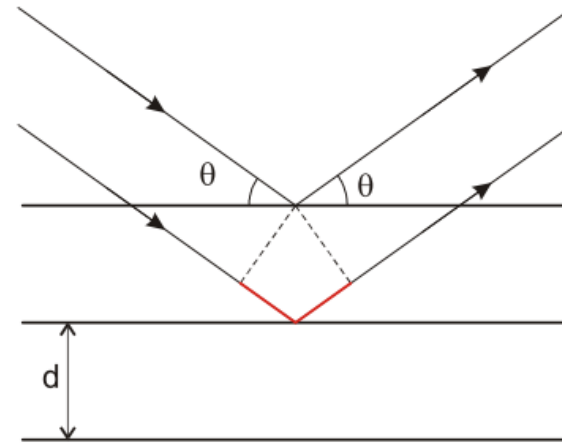
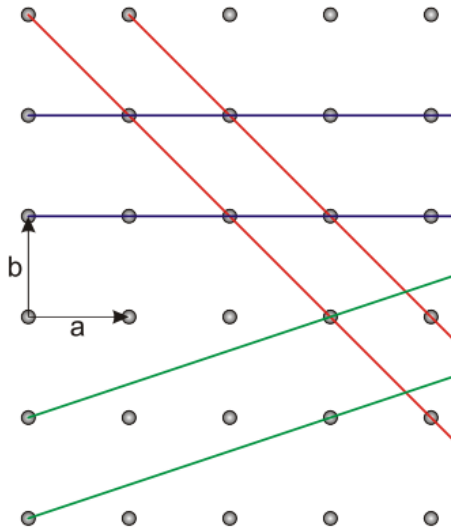


(1890-1971)

Уильямы Генри и Лоренс Брэгги

Нобелевская премия 1915 г. «За заслуги в
исследовании структуры кристаллов с помощью
рентгеновских лучей»

Условие Вульфа-Брэгга



$$2d \sin \theta = n \lambda$$

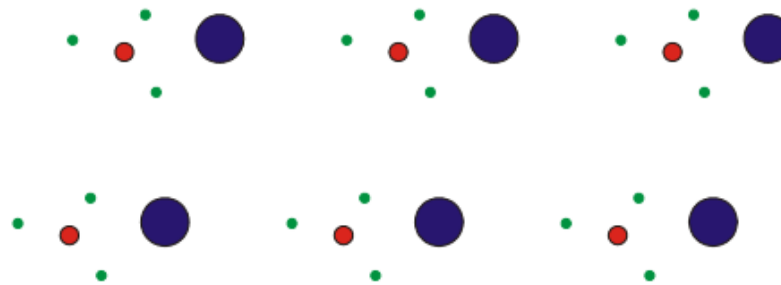
Θ – угол скольжения

d – межплоскостное расстояние

- $\lambda \leq 2d, \lambda \sim 1\text{\AA}$

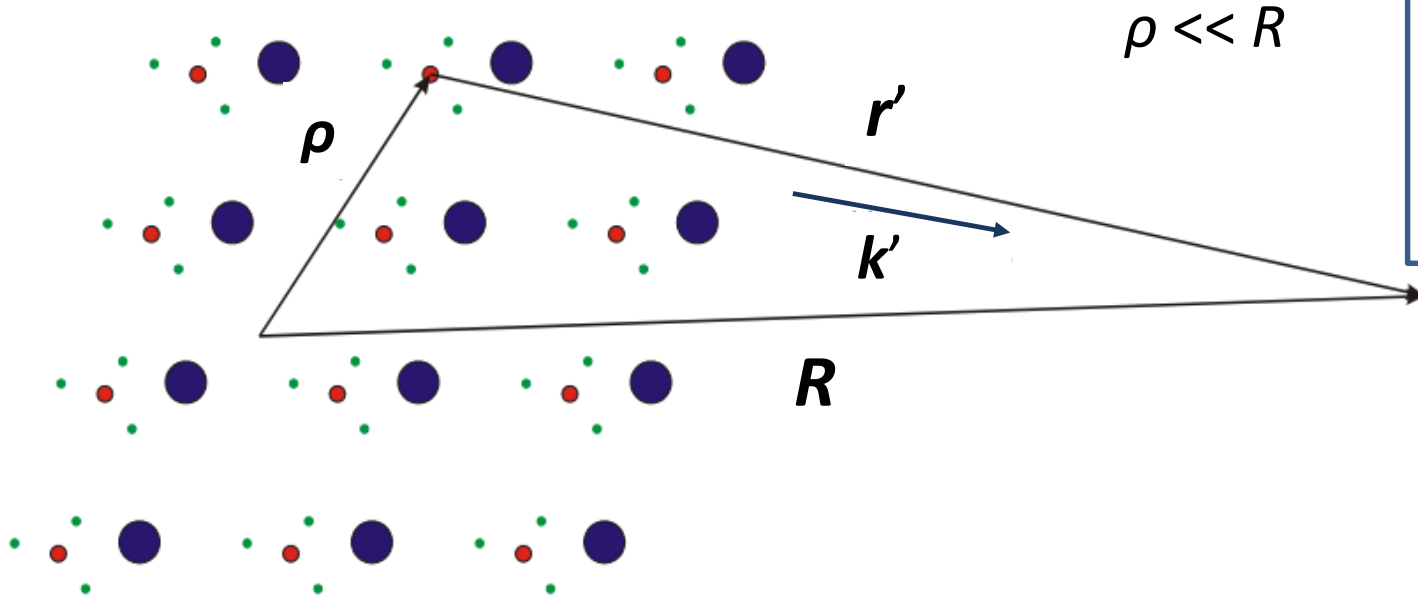
Условие Вульфа-Брэгга

- Дает направления дифракционных максимумов
- Не дает интенсивности, которая зависит от:
 - типа атомов
 - интерференции
- Если в базисе 2 и более атомов. Какова будет дифракционная картина?



- ✓ Условие Брэгга определяется только параметрам решетки Браве, но не базисом.
- ✓ По взаимному положению пиков дифракции можно определить тип решетки Браве и ее ориентацию атомов относительно граней (габитуса).

Рассеяние атомом



Вектор рассеяния:

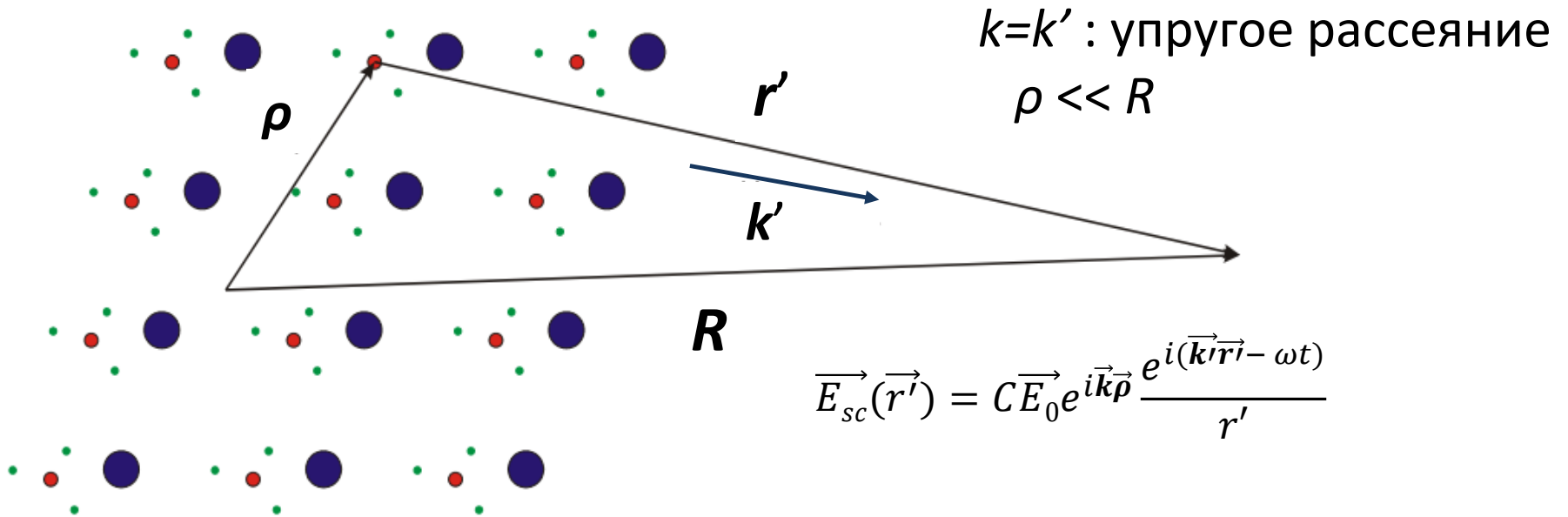
$$\vec{s} = \vec{k}' - \vec{k}$$

A vector diagram showing the scattering vector \vec{s} as the difference between the scattered wave vector \vec{k}' and the incident wave vector \vec{k} . The vectors \vec{k} and \vec{k}' are shown as blue arrows originating from the same point, and \vec{s} is the resulting vector from their difference.

$$\vec{E}_{sc}(\vec{r}') = C\vec{E}_0 e^{i\vec{k}\vec{\rho}} \frac{e^{i(\vec{k}'\vec{r}' - \omega t)}}{r'}$$

- $k=k'$: упругое рассеяние
- Рассеяние однократное
- Пренебрегаем поглощением и рефракцией
- Падает плоская волна

Рассеяние атомом



$$\vec{E}_{sc}(\vec{r}') = C\vec{E}_0 e^{i\vec{k}\vec{\rho}} \frac{e^{i(\vec{k}'\vec{r}' - \omega t)}}{r'}$$

$$r' = |\vec{R} - \vec{\rho}| = \sqrt{(\vec{R} - \vec{\rho})^2} \approx \sqrt{R^2 - 2\vec{R}\vec{\rho}} \approx R - \rho \cos(\vec{R}\vec{\rho})$$

$$\vec{k}'\vec{r}' = k'r' \approx kR - k\rho \cos(\vec{R}\vec{\rho}) \approx kR - k\rho \cos(\vec{k}'\vec{\rho}) = kR - \vec{k}'\vec{\rho}$$

$\sim \vec{k}' \parallel \vec{R}$

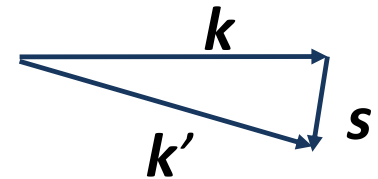
$$e^{i\vec{k}\vec{\rho} + i\vec{k}'\vec{r}'} = e^{i(\vec{k}\vec{\rho} + kR - \vec{k}'\vec{\rho})} = e^{ikR} e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{\rho}} = e^{ikR} e^{-i\vec{\rho}\vec{s}}$$

$$\vec{E}_{sc} = C\vec{E}_0 \frac{e^{i(kR - \omega t)}}{R} e^{-i\vec{s}\vec{\rho}}$$

$r' \approx R$

Вектор рассеяния:

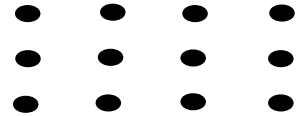
$$\vec{s} = \vec{k}' - \vec{k}$$



Рассеяние 3D решеткой точечных атомов

Один атом: $\vec{E}_{sc} = C \vec{E}_0 \frac{e^{i(kR - \omega t)}}{R} e^{-i\vec{s}\vec{\rho}}$

Пусть атомы в узлах паралл-да: $\vec{\rho}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$



- Суммируем \vec{E}_{sc} по атомам. От координат атомов зависит только $\vec{\rho}_{mnp}$

Амплитуда рассеяния: $A = \sum_{mnp} e^{-i\vec{s}\vec{\rho}_{mnp}} = \sum_{mnp} e^{-i\vec{s}(m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c})}$

- Когда $A = \max$?

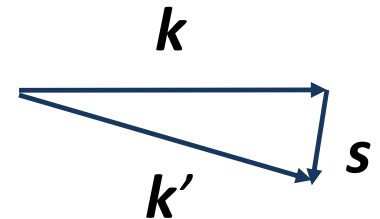
$$\vec{s}(m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) = 2\pi (\text{целое число})$$

и тогда $A = M$, где M – число атомов в кристалле

- Дифракционные максимумы будут при:

$$\vec{s}\vec{a} = 2\pi h, \quad \vec{s}\vec{b} = 2\pi k, \quad \vec{s}\vec{c} = 2\pi l$$

уравнения дифракции Лауэ



➤ Не путать: k с \mathbf{k} , h с постоянной Планка

Структура кристаллов

- Индексы Миллера
- Рентгеновская дифракция. Условие Брэгга.
Уравнение Лауэ
- **Обратная решетка**

Основные вектора обратной решетки

$\vec{s} = \vec{a}^* h + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$, какие должны быть $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ чтобы удовлетворить ур-я Лауэ?

$$\vec{s} \vec{a} = h \vec{a}^* \vec{a} + k \vec{b}^* \vec{a} + l \vec{c}^* \vec{a} = 2\pi h, \rightarrow \vec{a}^* \vec{a} = 2\pi, \vec{b}^* \vec{a} = \vec{c}^* \vec{a} = 0$$
$$\vec{s} \vec{b} = \dots, \quad \vec{s} \vec{c} = \dots$$

$$\vec{a}^* \perp \vec{b}, \vec{c}, \quad \vec{b}^* \perp \vec{a}, \vec{c}, \quad \vec{c}^* \perp \vec{a}, \vec{b}$$

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{[\vec{b} \times \vec{c}]}{(\vec{a} \vec{b} \times \vec{c})} \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{[\vec{c} \times \vec{a}]}{(\vec{a} \vec{b} \times \vec{c})} \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{[\vec{a} \times \vec{b}]}{(\vec{a} \vec{b} \times \vec{c})}$$

- $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ - вектора обратной решетки

Контрольные вопросы

- Сформулируйте условия брэгговской дифракции.
- Что такое вектор рассеяния?
- Запишите уравнения Лауэ.
- Что такое обратная решетка?
- Как определяется вектор обратной решетки?
- Как ориентированы вектора элементарной ячейки обратной решетки по отношению к «прямой»?

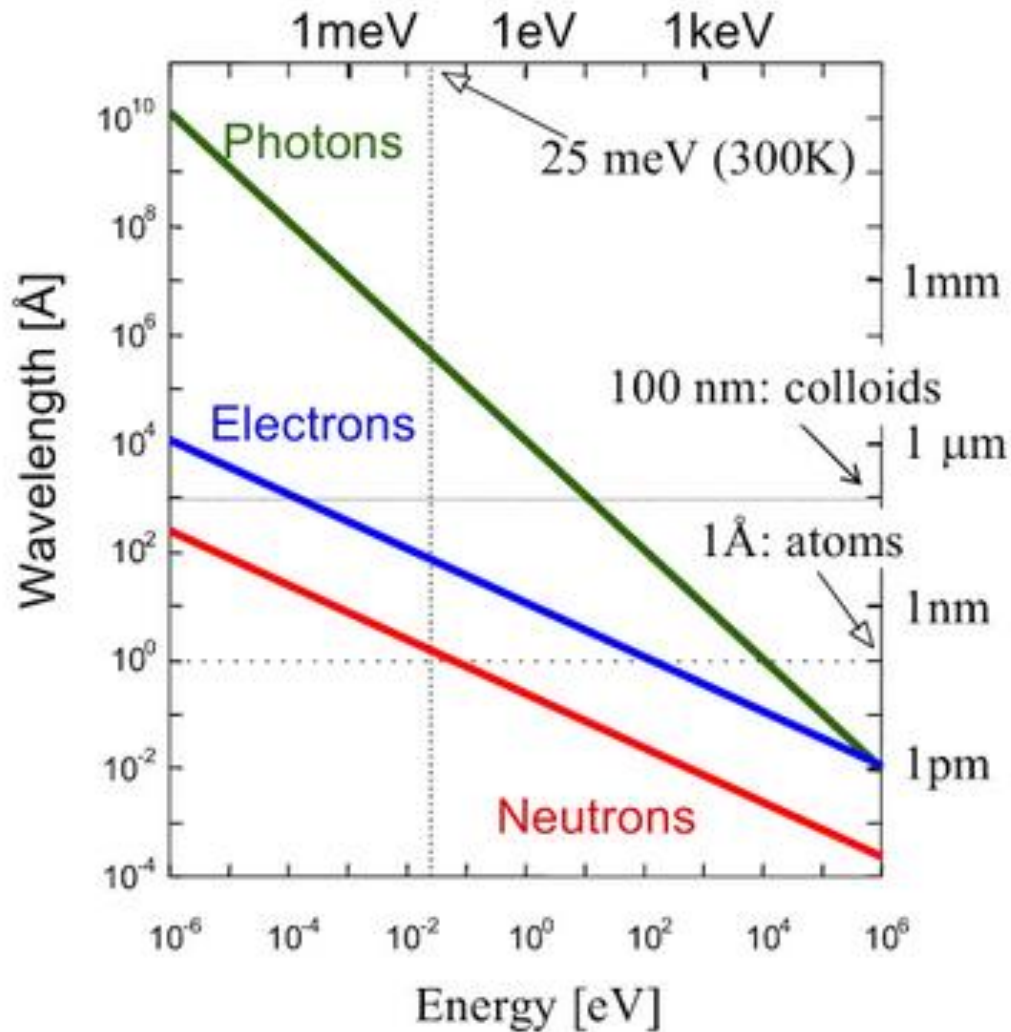
Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 7

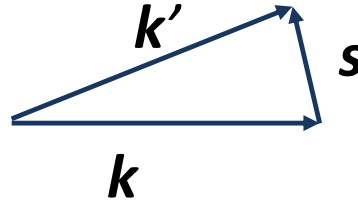
Структура кристаллов (продолжение)

Контрольная



Резюме Лекции 6

- Вектор рассеяния:



- Условия Вульфа-Брэгга: $2d \sin \theta = n \lambda$

- Уравнения дифракции Лауэ :

$$\vec{s}\vec{a} = 2\pi h, \quad \vec{s}\vec{b} = 2\pi k, \quad \vec{s}\vec{c} = 2\pi l$$

- Обратная решетка

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$\vec{\rho}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

Основные вектора обратной решетки

$\vec{s} = \vec{a}^* h + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$, какие должны быть $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ чтобы удовлетворить ур-я Лауэ?

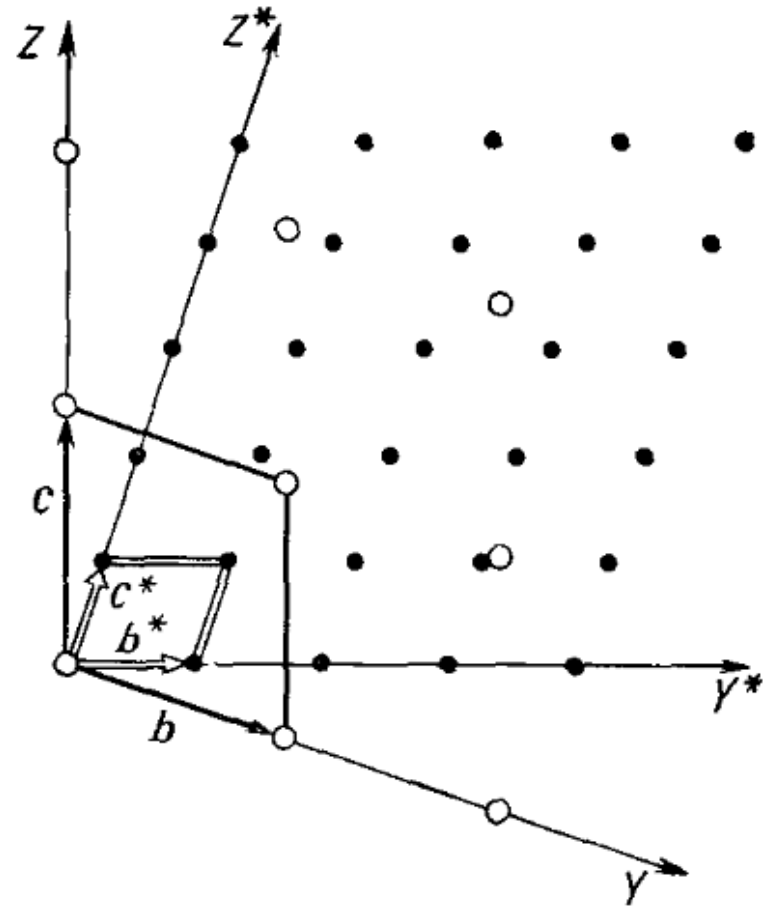
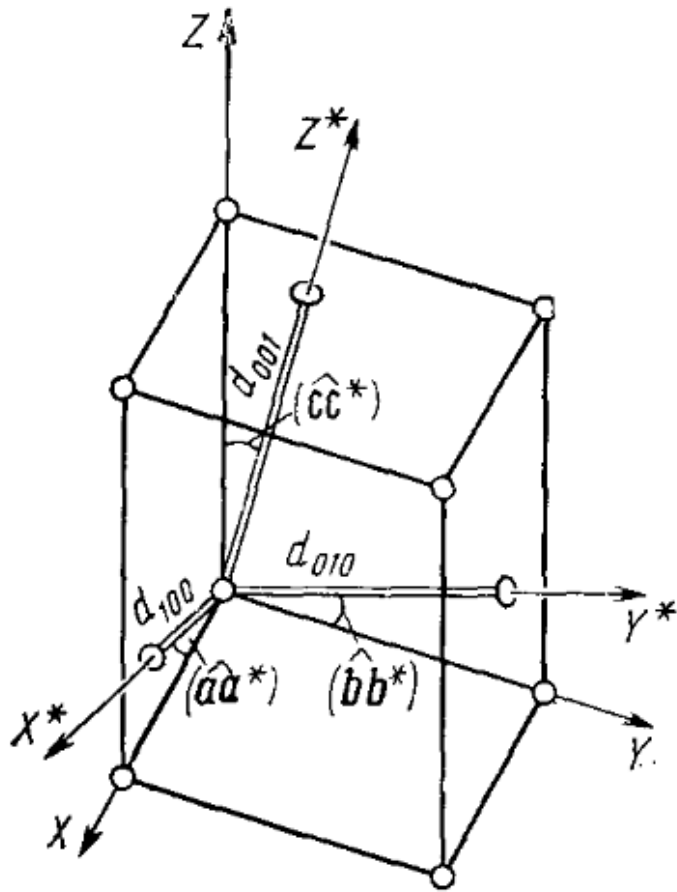
$$\vec{s} \vec{a} = h \vec{a}^* \vec{a} + k \vec{b}^* \vec{a} + l \vec{c}^* \vec{a} = 2\pi h, \rightarrow \vec{a}^* \vec{a} = 2\pi, \vec{b}^* \vec{a} = \vec{c}^* \vec{a} = 0$$
$$\vec{s} \vec{b} = \dots, \quad \vec{s} \vec{c} = \dots$$

$$\vec{a}^* \perp \vec{b}, \vec{c}, \quad \vec{b}^* \perp \vec{a}, \vec{c}, \quad \vec{c}^* \perp \vec{a}, \vec{b}$$

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{[\vec{b} \times \vec{c}]}{(\vec{a} \vec{b} \times \vec{c})} \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{[\vec{c} \times \vec{a}]}{(\vec{a} \vec{b} \times \vec{c})} \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{[\vec{a} \times \vec{b}]}{(\vec{a} \vec{b} \times \vec{c})}$$

- $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ - вектора обратной решетки

«Прямая» (кристаллическая) и обратная решетки



Обратная решетка

- Для любого вектора обратной решетки \vec{G} (h,k,l –целые) :

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

и вектора «прямой» решетки

$$\vec{\rho}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

$$\vec{G}\vec{\rho}_{mnp} = 2\pi(hm + kn + lp) \text{ и } e^{i\vec{G}\vec{\rho}_{mnp}} = 1$$

- Если $\vec{S}=\vec{G}$, то выполнены условия дифракции

- Объем эл.яч. $V_k = (\vec{a}^* [\vec{b}^* \times \vec{c}^*]) = \frac{(2\pi)^3}{(\vec{a} [\vec{b} \times \vec{c}])} = \frac{(2\pi)^3}{V}$

Анимация

- Обратная решетка

Периодические функции и обратная решетка (разложение Фурье)

- Концентрация электронов в кристалле

$$n(\vec{\rho}) = \sum_{\vec{K}} n_{\vec{K}} \exp(i\vec{K}\vec{\rho}), \text{ какие вектора } \vec{K}?$$

$$\vec{\rho}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad \text{вектор трансляций}$$

$$n(\vec{\rho} + \vec{\rho}_{mnp}) = \sum_{\vec{K}} n_{\vec{K}} \exp(i\vec{K}\vec{\rho}) \exp(i\vec{K}\vec{\rho}_{mnp}) = n(\vec{\rho})$$

условие
периодичности

$$\vec{K}\vec{\rho}_{mnp} = 2\pi * (\text{целое число}), \quad \text{т.к. } \vec{G}\vec{\rho}_{mnp} = 2\pi * (\text{целое число}), \text{ то:}$$

$$n(\vec{\rho}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{\rho})$$

- Любую периодическую функцию на решетке можно разложить в ряд Фурье по векторам обратной решетки

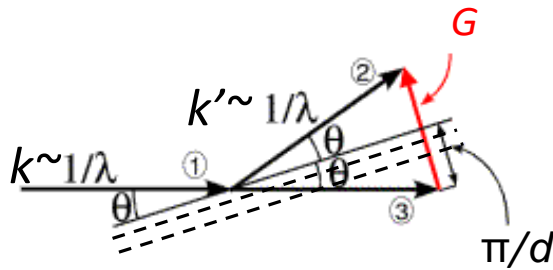
Условия дифракции: эквивалентность уравнения дифракции и условия Вульфа-Брэгга

$$\boxed{\vec{s} = \vec{G}} \quad \text{уравнение дифракции (Лауэ)}$$

Рассеяние упруго: $\vec{k}^2 = \vec{k}'^2$ $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$, $\vec{s} = \vec{G}$:

$$\boxed{G^2 + 2\vec{k}\vec{G} = 0}$$

$$G = 2k \sin\theta = 4\pi \sin\theta / \lambda \longrightarrow \lambda = 2 \frac{2\pi}{G} \sin\theta$$



вспомним условие
Вульфа-Брэгга:

$$\boxed{2d \sin\theta = \lambda}$$

Сравнивая, получаем: $d = \frac{2\pi}{G}$

вектор рассеяния \mathbf{s} = вектору обратной решетки $\mathbf{G} \Rightarrow$
брэгговское отражение

Построение Эвальда

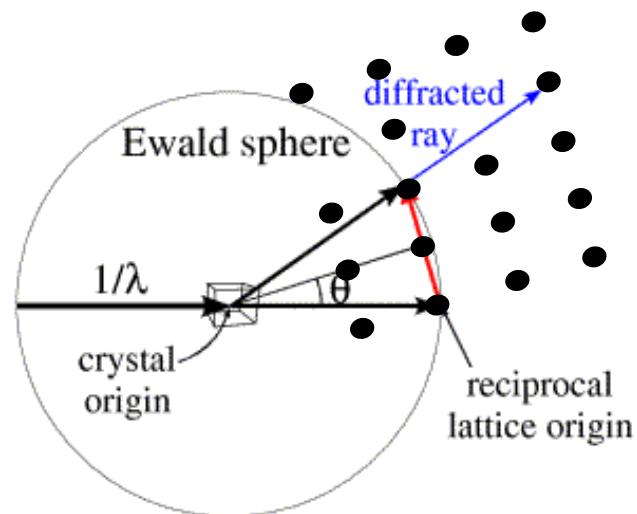
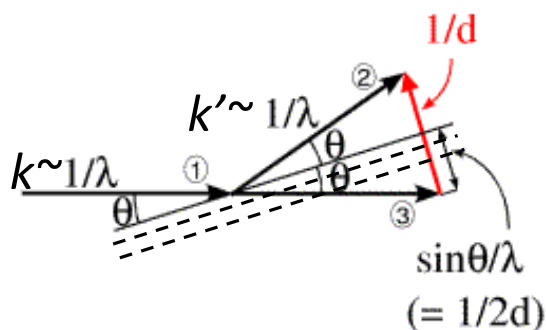
$$\vec{s} = \vec{G}$$

условие дифракции

Рассеяние упруго: $\vec{k}^2 = \vec{k}'^2$ $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$, $\vec{s} = \vec{G}$:

$$G^2 + 2\vec{k}\vec{G} = 0$$

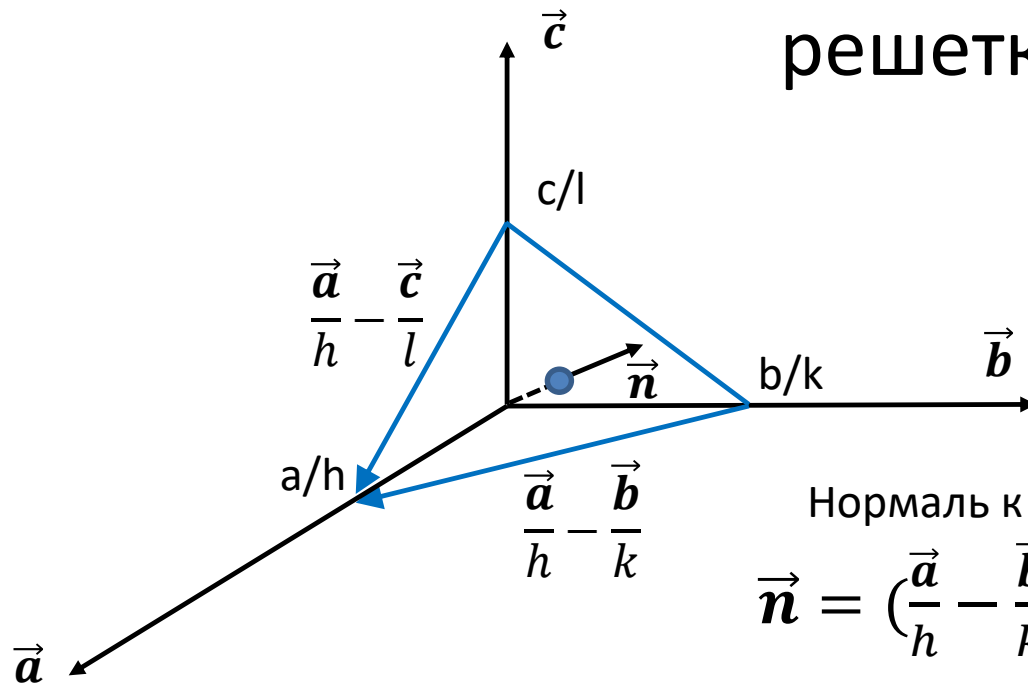
$$G = 2k \sin\theta = 4\pi \sin\theta / \lambda$$



Анимация

- Сфера Эвальда

Индексы Миллера плоскостей и вектор обратной решетки



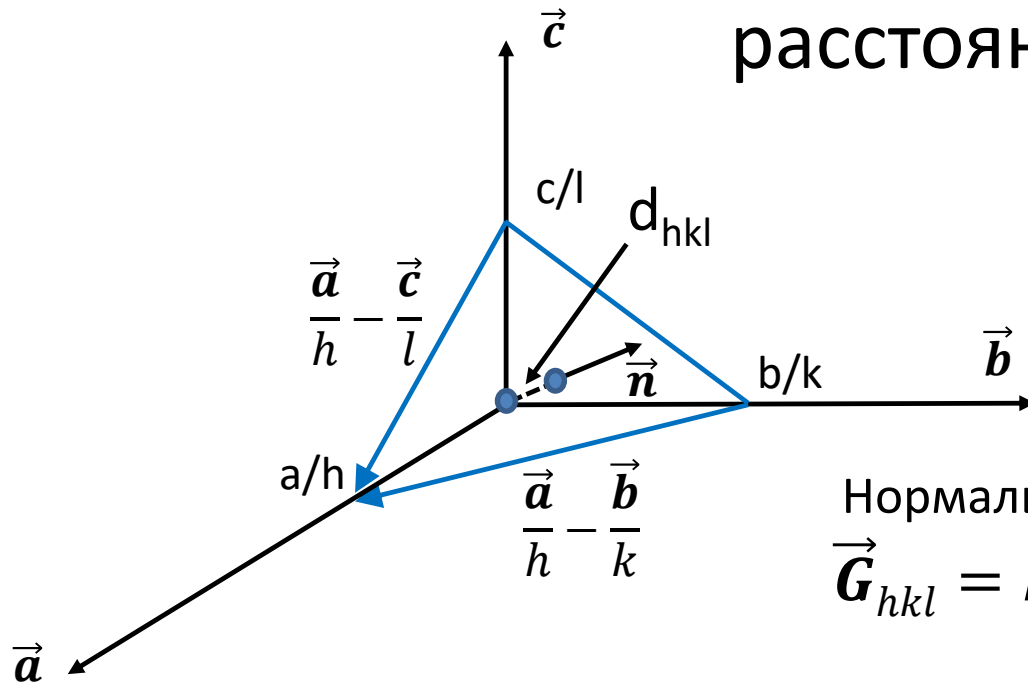
Нормаль к (hkl) :

$$\vec{n} = \left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{b}}{k} \right) \times \left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l} \right) = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{hk} + \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{kl} + \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{hl} =$$

$$= \frac{V}{2\pi} \left(\frac{\vec{c}^* l}{hkl} + \frac{\vec{a}^* h}{klh} + \frac{\vec{b}^* k}{hlk} \right) \sim h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

- Нормаль к плоскости (hkl) «прямой» решетки задается вектором обратной решетки $[hkl]$ или
- Дифракционный пик $[hkl]$ связан с дифракцией на плоскостях (hkl)

Вектор обратной решетки и межплоскостное расстояние



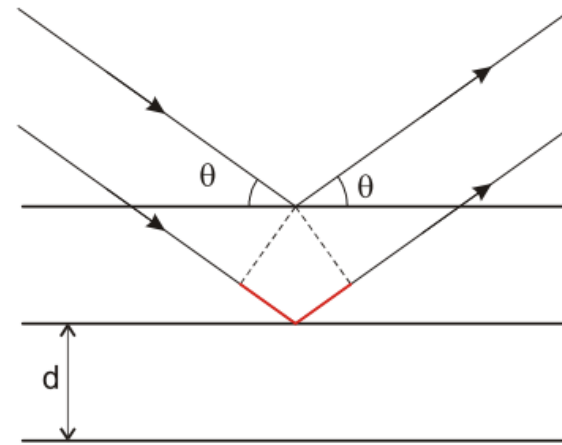
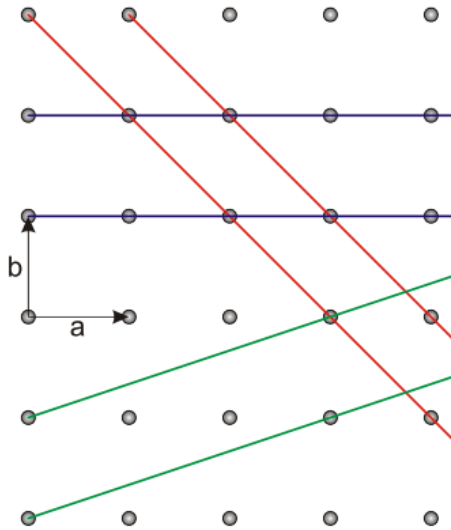
Нормаль к (hkl):

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a} \cdot \vec{G}_{hkl}}{h G_{hkl}} = \frac{\vec{a}}{h G_{hkl}} (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = \frac{2\pi}{G_{hkl}}$$

- Длина вектора обратной решетки G_{hkl} задает расстояние между плоскостями (hkl)

Планарная концентрация атомов и интенсивность дифракции



$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Θ – угол скольжения

d – межплоскостное расстояние

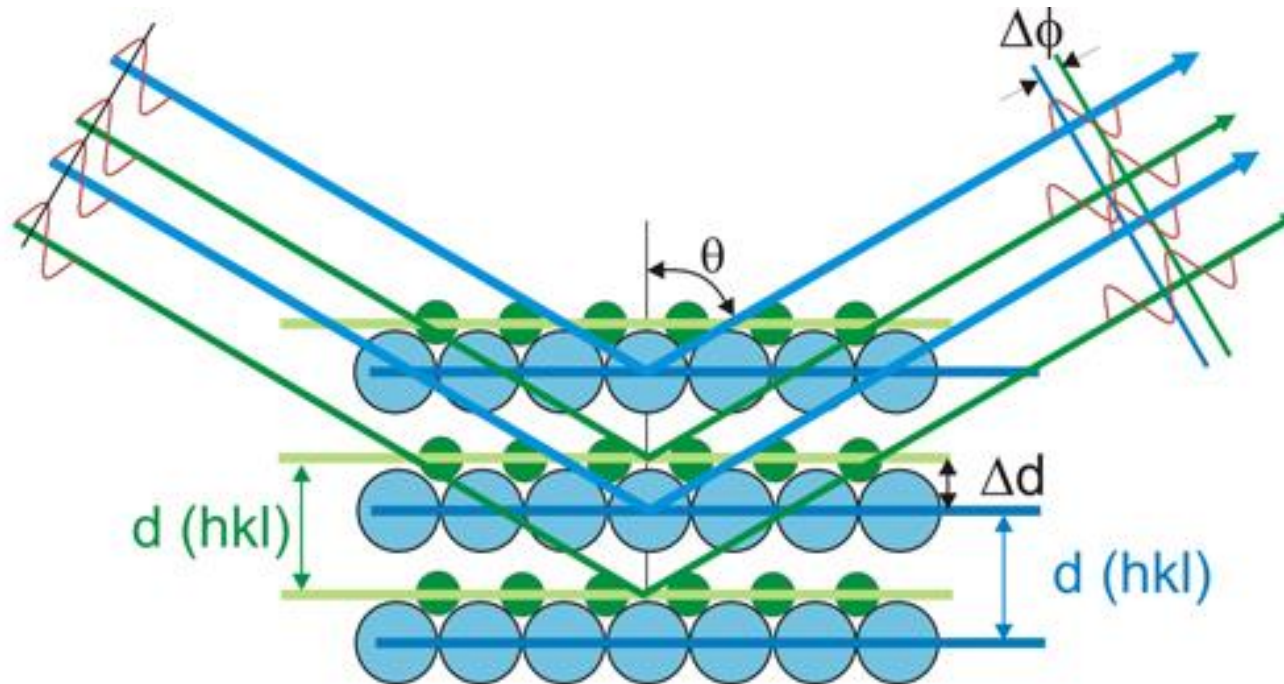
“Большие смешанные” индексы Миллера, меньшая концентрация атомов, меньше интенсивность дифракции

Структура кристаллов (продолжение)

- Обратная решетка.
- **Структурный и атомный факторы.**
- Зоны Бриллюэна.
- Примеры дифракции в различных КС

Если в элементарной ячейке
более одного атома?

Рассеяние кристаллической решеткой с 2 атомами базиса



- Положение дифракционных пиков не зависит от числа атомов в базисе (в т.ч. для разл. типов решеток Браве)
- Различные атомы базиса могут менять амплитуду рассеяния (интенсивность)
 - в случае одноатомных решеток Браве вплоть до нуля

3D: 6 крист.систем и 14 решеток Браве

гексагональная система

система

сингония

ТИП
РЕШЕТКИ

ТРИКЛИННАЯ

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

МОНОКЛИН-
НАЯ

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ,$$

$$\beta \neq 90^\circ$$

РОМБИЧЕС-
КАЯ

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

ТЕТРАГО-
НАЛЬНАЯ

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

ТРИГОНАЛЬНАЯ
(РОМБОЭДРИ-
ЧЕСКАЯ)

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

ГЕКСАГОНАЛЬ-
НАЯ

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ,$$

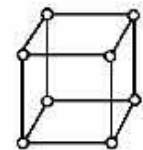
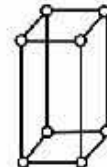
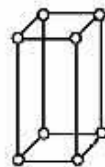
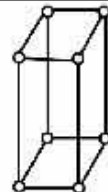
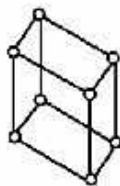
$$\gamma = 120^\circ$$

КУБИЧЕСКАЯ

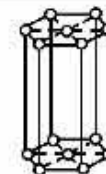
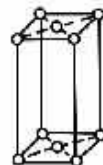
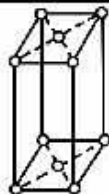
$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

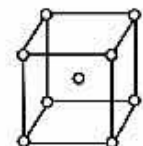
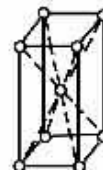
ПРИМИТИВНЫЙ



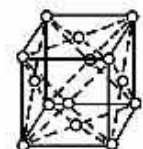
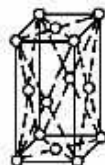
БАЗОЦЕНТРИРОВАН-
НЫЙ



ОБЪЕМНОЦЕНТРИ-
РОВАННЫЙ

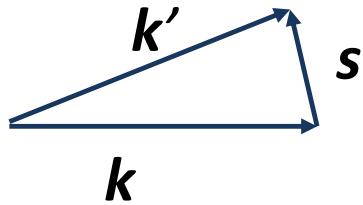


ГРАНЕЦЕНТРИРО-
ВАННЫЙ



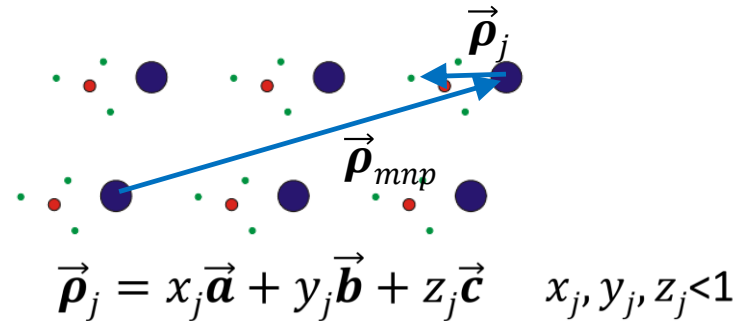
Рассеяние 3D решеткой с базисом >1 атома

$$\vec{E}_{sc} = C \vec{E}_0 \frac{e^{i(kR - \omega t)}}{R} e^{-i\vec{s}\vec{\rho}}$$



$$\vec{\rho} = \vec{\rho}_{mnp} + \vec{\rho}_j$$

$$\vec{\rho}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$



- Суммируем \vec{E}_{sc} по всем атомам, каждый рассеивает с амплитудой f_j :
 - f_j - атомный фактор (рассеяния)

Амплитуда рассеяния:

$$A = \sum_{mnpj} f_j e^{-i\vec{G}(\vec{\rho}_{mnp} + \vec{\rho}_j)} = M \sum_j f_j e^{-i\vec{G}\vec{\rho}_j} = M F_{hkl}$$

M – число элементарных ячеек в кристалле

- F_{hkl} - структурный фактор (базиса)

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-i\vec{G}\vec{\rho}_j} \quad \text{для } f_j = 1: \quad F_{hkl} = \sum_j e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

- $\max j=1, F_{hkl} = ?$
- Интенсивность дифракции в $[hkl] \sim AA^* \sim |F_{hkl}|^2$

Пример: структурный фактор базиса F_{hkl} для ОЦК решетки из одинаковых атомов

$$F_{hkl} = \sum_{j=1,2} e^{-i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} = 1 + e^{-i\pi(h+k+l)}$$

Плоскости (100): $F_{100}=1-1=0$

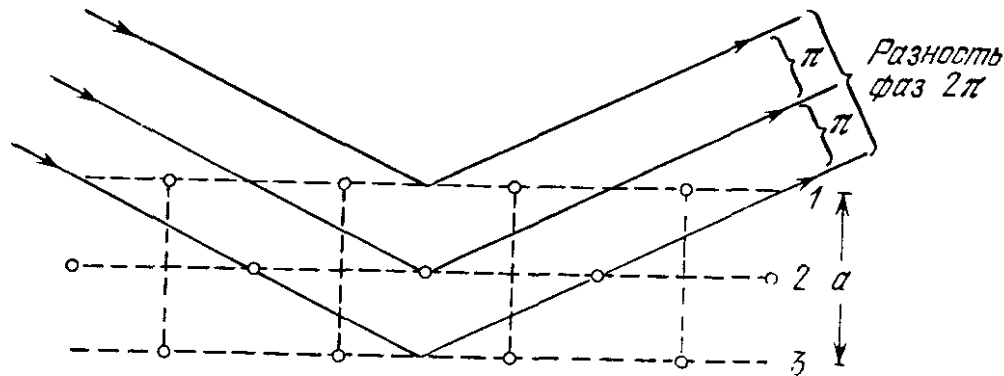
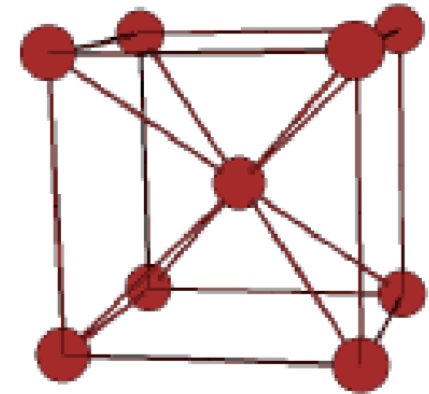


Рис. 2.30. Схема, поясняющая отсутствие отражения (100) на дифракционной картине для ОЦК решетки. 1, 2, 3 — рассеивающие атомные плоскости. Разность фаз для лучей, отраженных от двух соседних плоскостей, равна π так что амплитуда отражения от двух соседних плоскостей равна $1 + e^{-i\pi} = 1 - 1 = 0$.

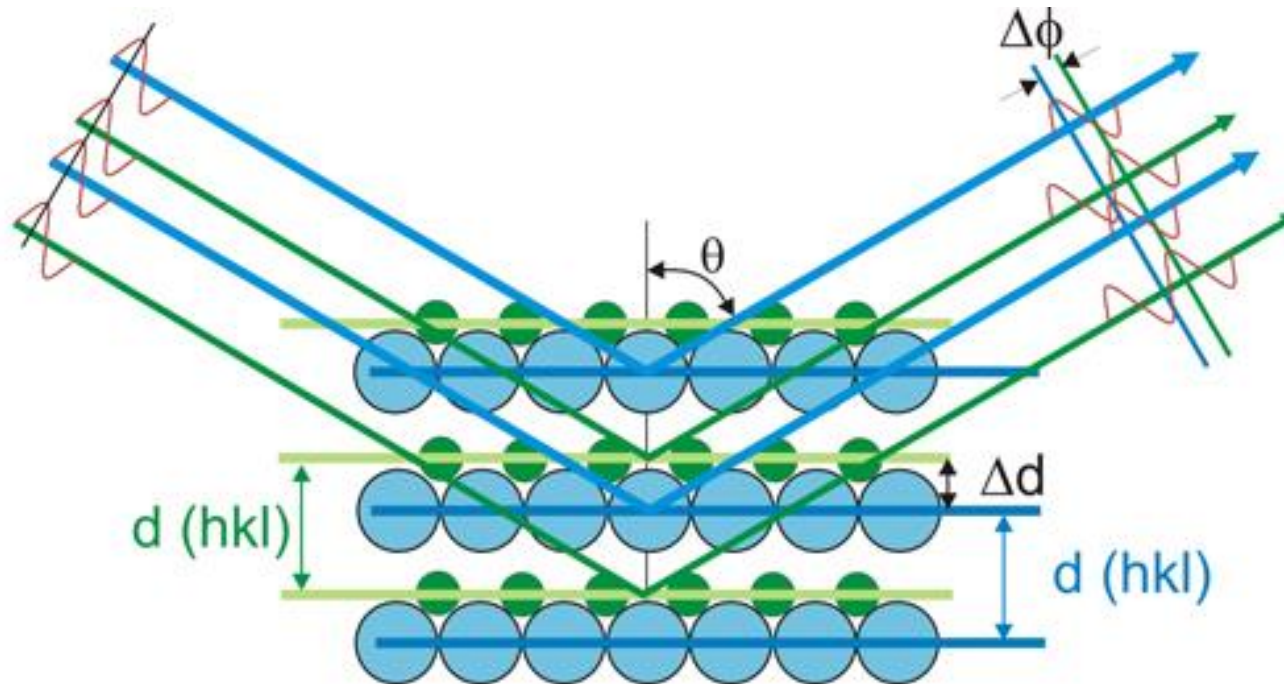


Координаты базиса

- 000
- $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

➤ Если $(h+k+l)=$ нечетно, отражений (hkl) нет

Рассеяние кристаллической решеткой с двумя атомами базиса



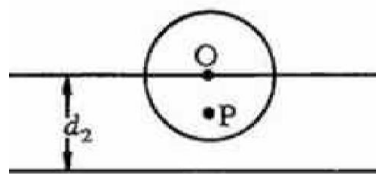
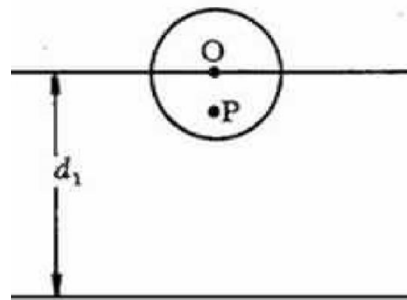
- Положение дифракционных пиков не зависит от числа атомов в базисе (в т.ч. для разл. типов решеток Браве)
- Различные атомы базиса могут менять амплитуду рассеяния (интенсивность)
 - в случае одноатомных решеток Браве вплоть до нуля

Атомный фактор

$$F_{hkl}(\vec{k}) = \sum_j f_j(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{\rho}_j} \quad \text{в направлении } \vec{k} = \vec{G} \text{ дифракция}$$

$f_j(\vec{k})$ – атомный фактор

если атом не точка:

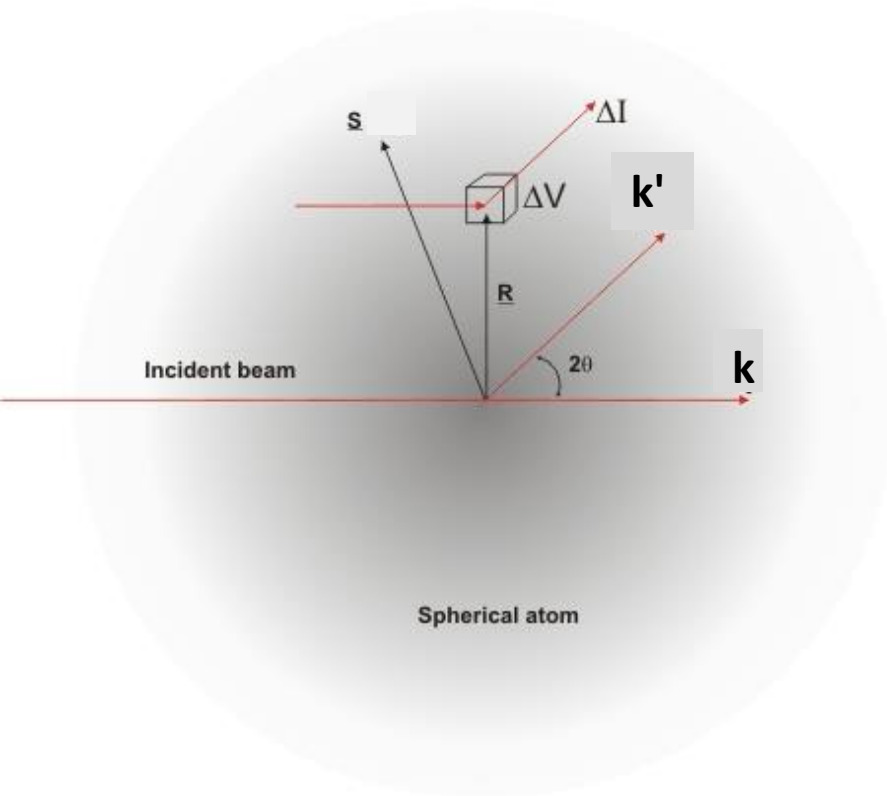


d_1 d_2 – расст-е между
брэгговскими плоскостями

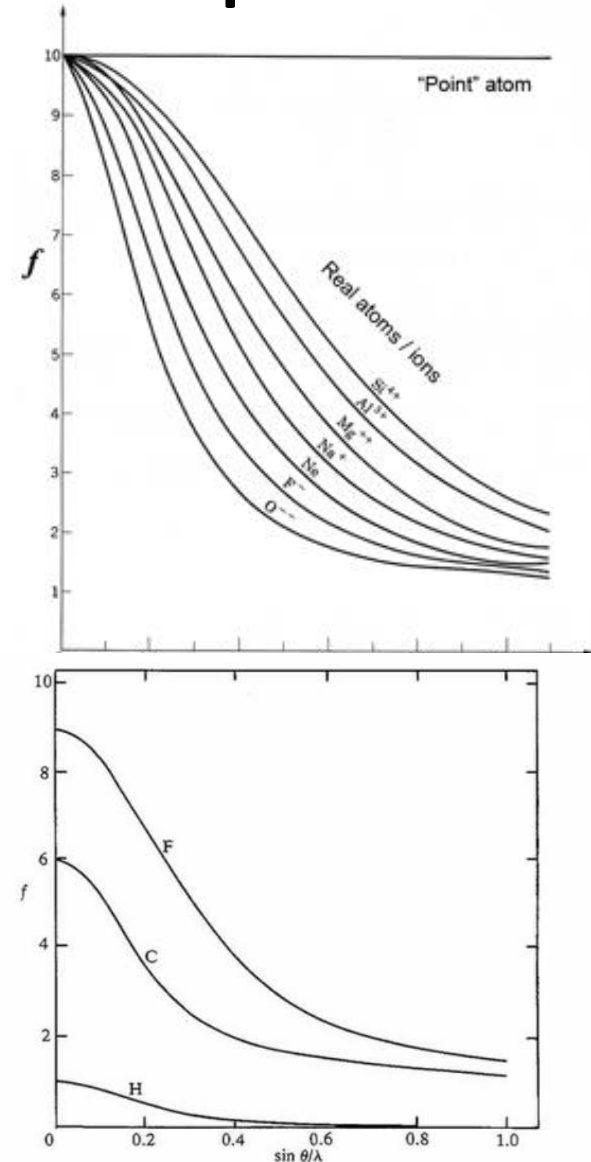


- Для малых d (больших s) атом нельзя считать точкой, и интенсивность дифракции «чувствует» размер атома за счет интерференции от «разных частей» атома

Атомный фактор



$$f(\vec{s}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{s}\vec{r}) d^3r$$



- f – фурье-образ электронной плотности

Кристаллическая структура и рентгеновская дифракция (рассеяние): итоги

- Крист.структура= решетка + базис

Амплитуда рассеяния:

- $A(\text{крист.структура}) = [\text{обр.решетка}] \times F(\text{базис} \times f)$

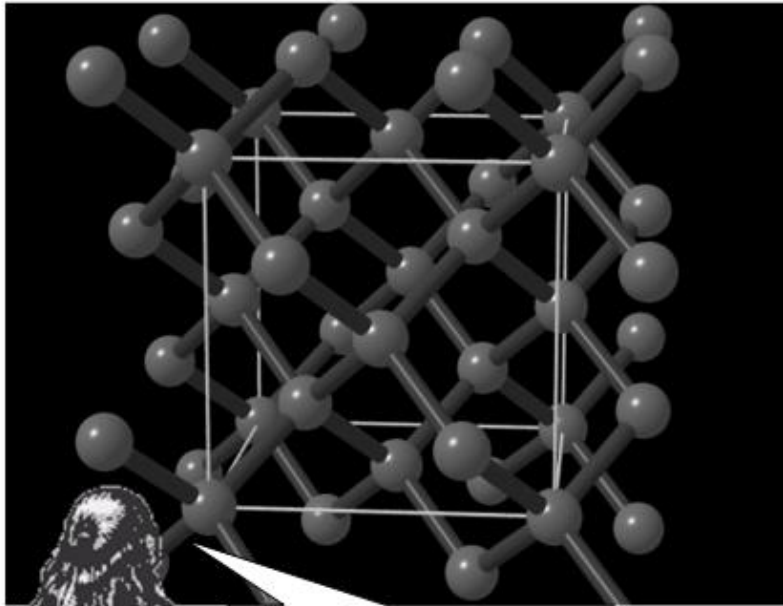
«Прямая» и обратная решетка: примеры

«Прямое» и «обратное» пространство

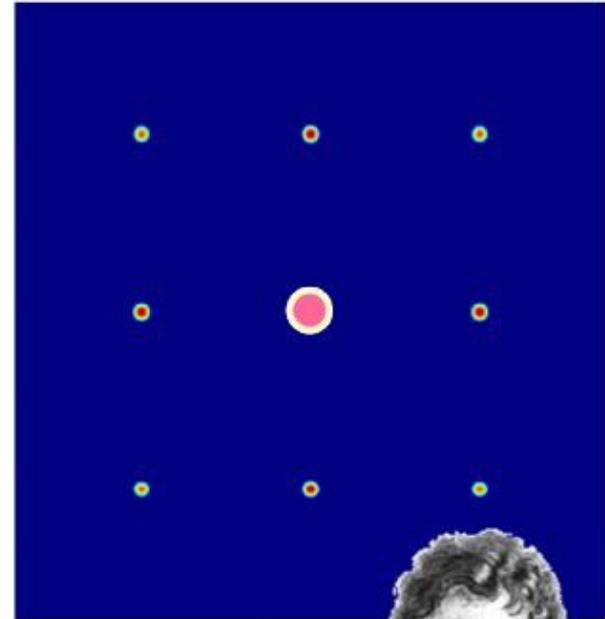
the Alice space

the Joseph space

Diamond



**Diamond presents
a cubic structure**



**Its diffraction patterns also
exhibit a cubic *symmetry*.
Its is a small structure,
thus there are few
diffraction spots**

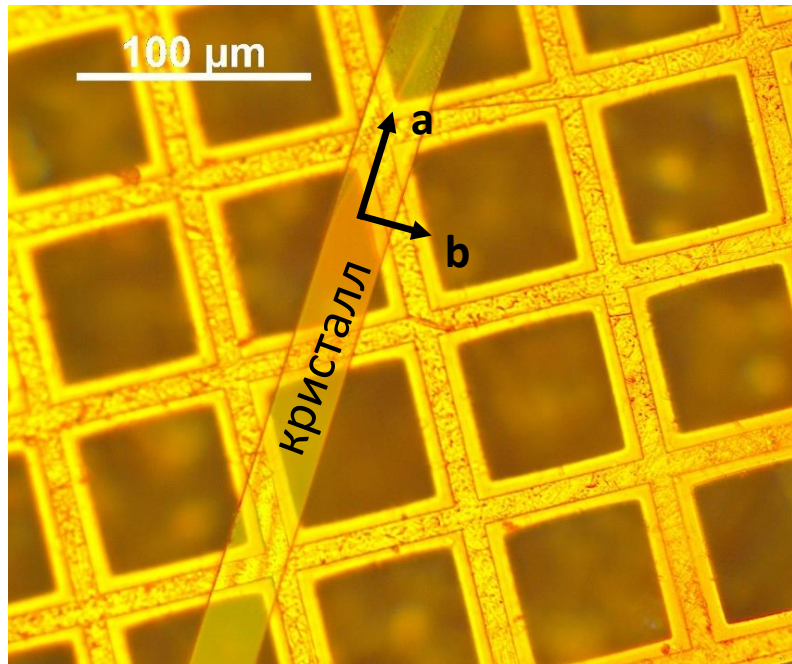
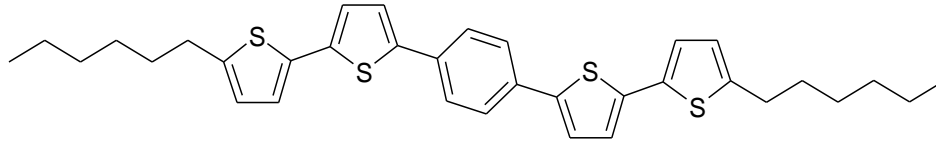


hodeau@neel.cnrs.fr

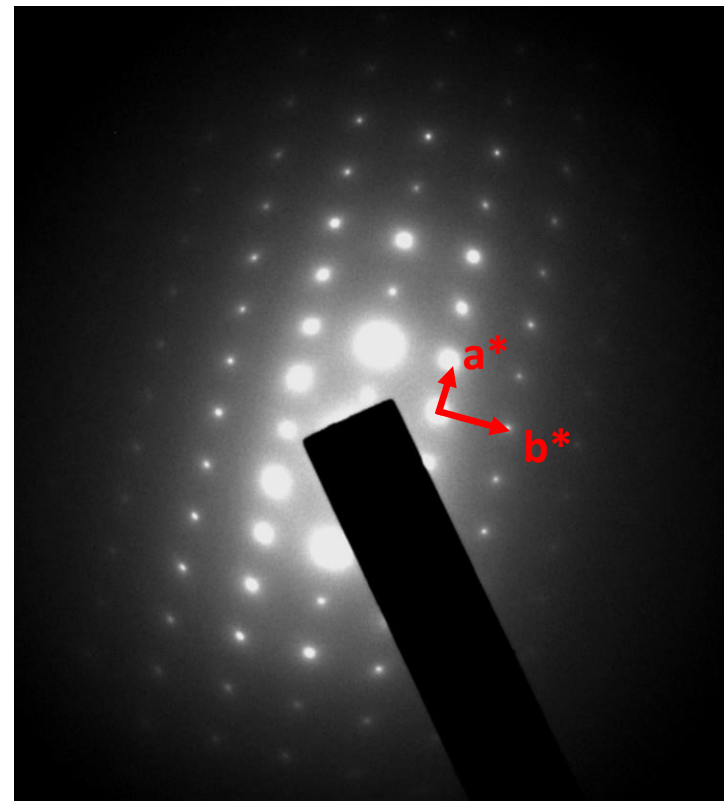


Жан-Батист Жозеф Фурье
1768-1830

Электронная дифракция: «прямая» и обратной решетки, огранка



- огранка связана с осями элементарной ячейки

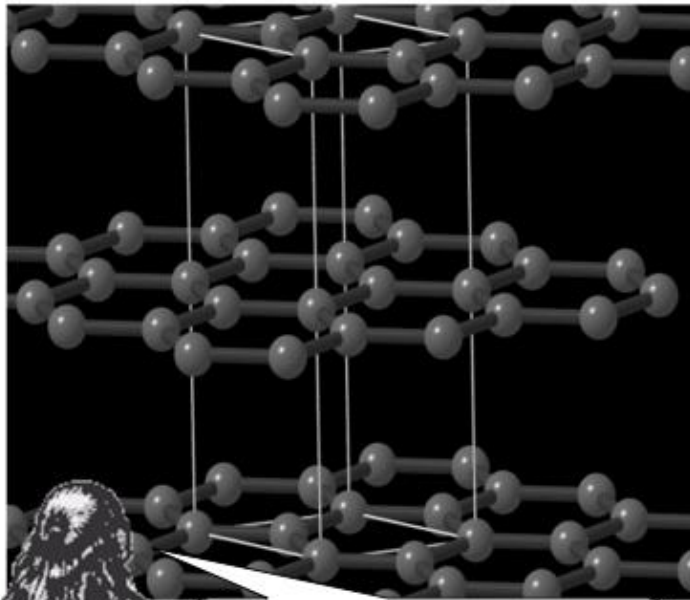


Электронная дифракция (ТЕМ)
Требования к образцу – толщина <100 нм

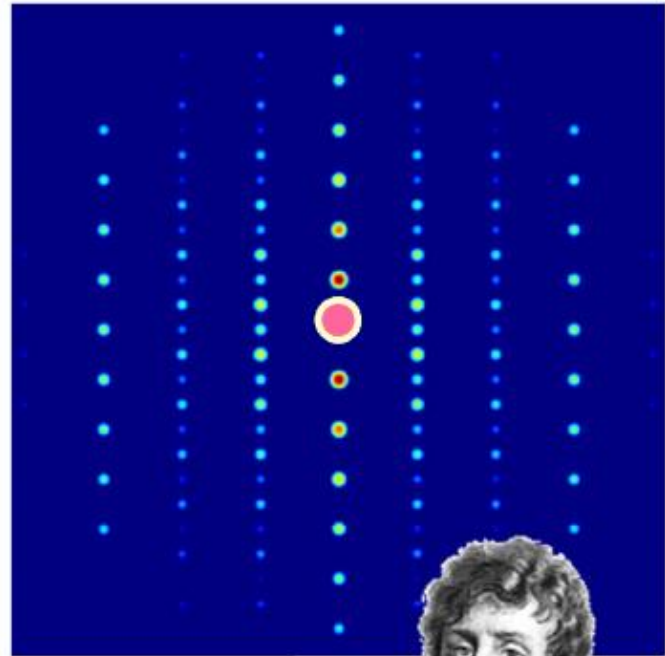
the Alice space

the Joseph space

Graphite (pencil lead)



In graphite atoms are ordered in 'layers'



Its diffraction patterns show spots on lines



hedeau@neel.cnrs.fr



Жан-Батист Жозеф Фурье
1768-1830

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 8

Структура кристаллов

- Зоны Бриллюэна
- Примеры рентгеновской дифракции
(рассеяния) в конденсированных средах

Структура кристаллов

- Индексы Миллера. Рентгеновская дифракция. Условие Брэгга. Уравнение Лауэ.
- Обратная решетка.
- **Зоны Бриллюэна.**
- Примеры дифракции в различных КС

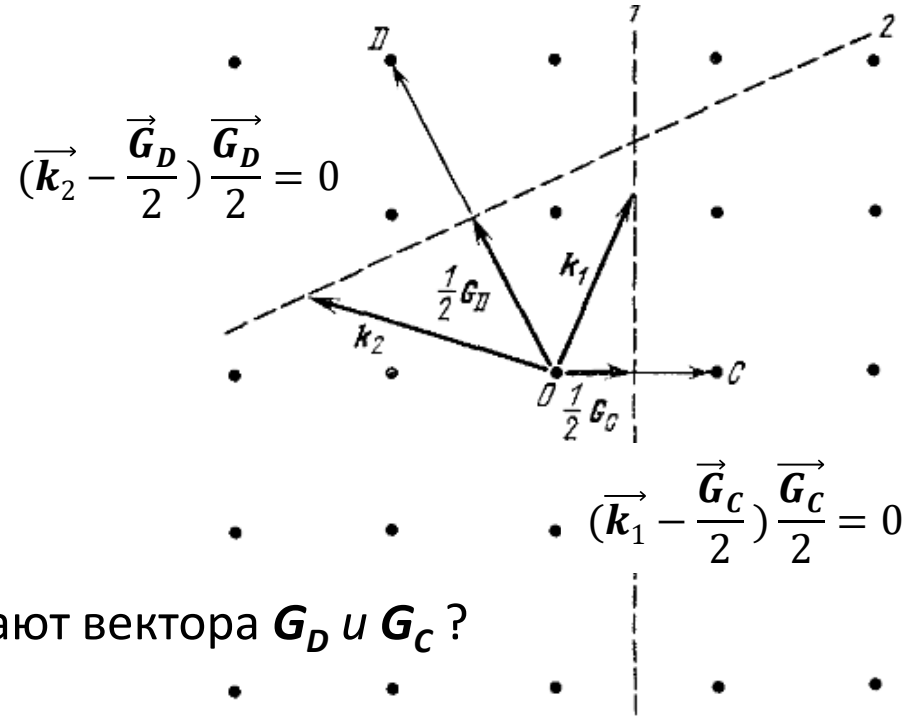
Первая зона Бриллюэна

- (1-я) зона Бриллюэна = ячейка Вигнера-Зейтца обратной решетки

$$2\vec{k}\vec{G} + G^2 = 0$$

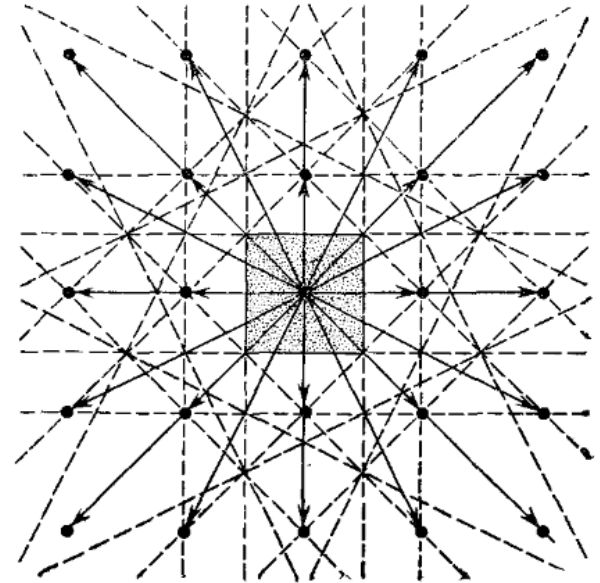
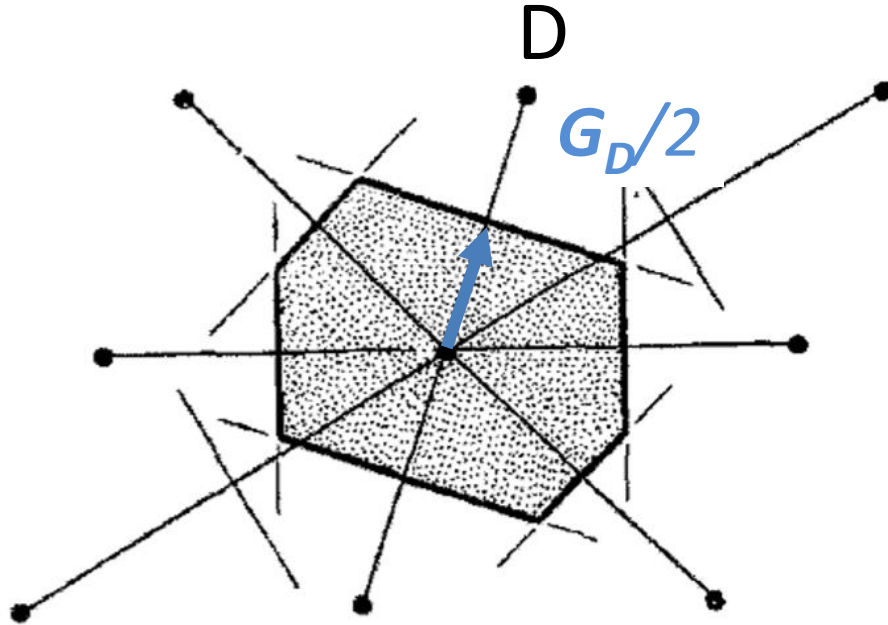
- Определяет границы (плоскости) для \vec{k} , задающих направления дифракции

$$\left(\vec{k} - \frac{\vec{G}}{2}\right) \frac{\vec{G}}{2} = 0$$



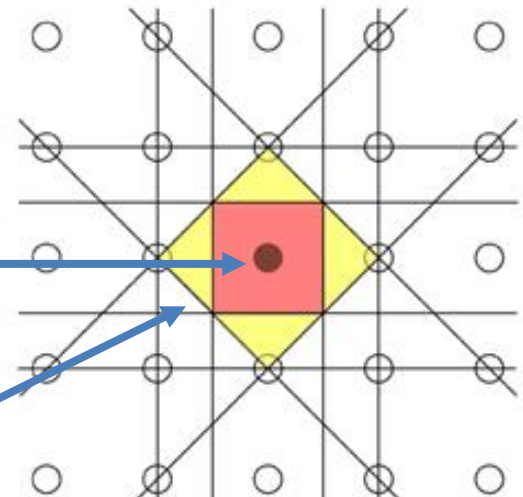
- Каким зонам Бриллюэна отвечают вектора \vec{G}_D и \vec{G}_C ?
- Каковы интенсивности дифракции в направлениях \vec{k} ?

Ячейка Вигнера-Зейтца обратной решетки = первая зона Бриллюэна

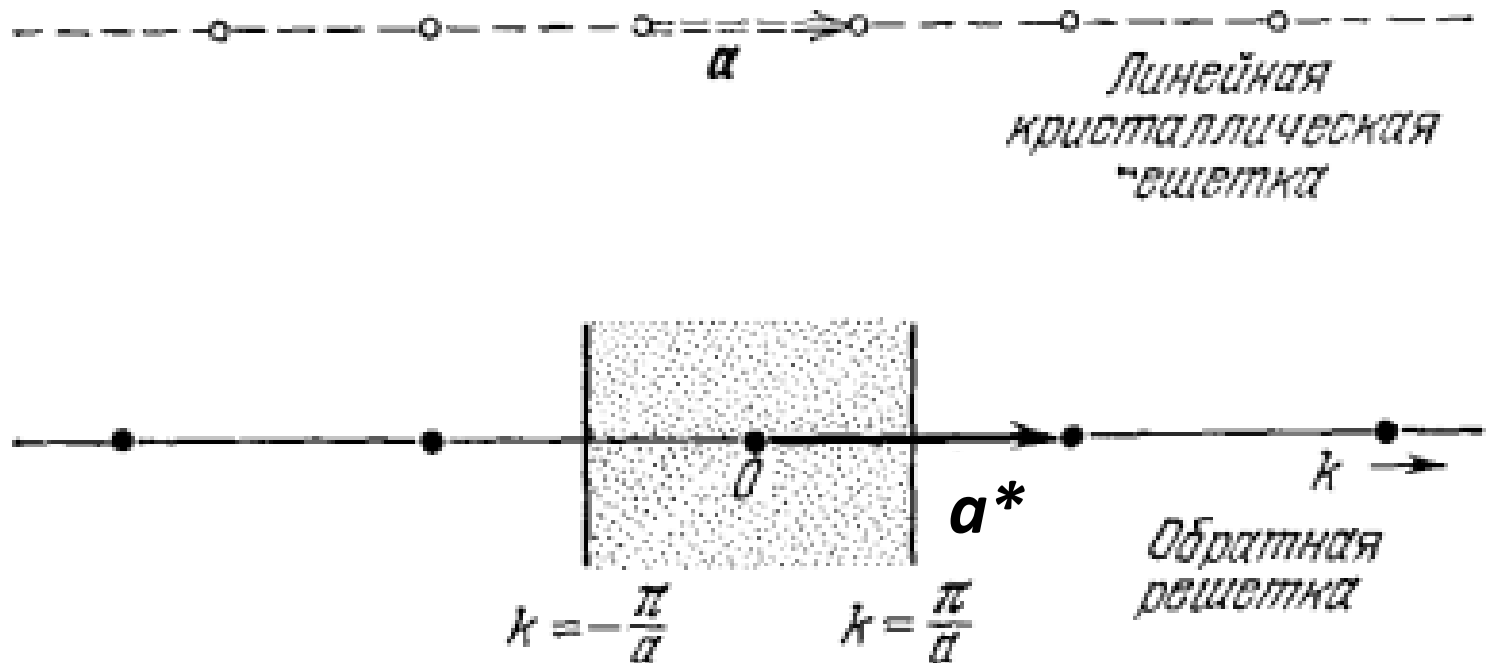


1-я зона Бриллюэна- область обр.
решетки минимального объема

2-я зона Бриллюэна



1D: ячейка Вигнера-Зейтца обратной решетки
= первая зона Бриллюэна



1-я зона Бриллюэна- область обр. решетки
минимального объема

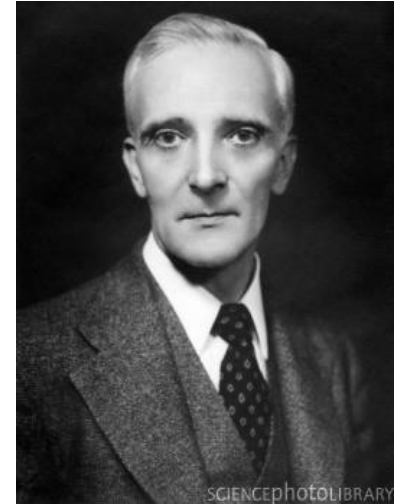
Имена



Юджин Вигнер
1902-1995,
«Нобель» 1963,
Венгрия-США

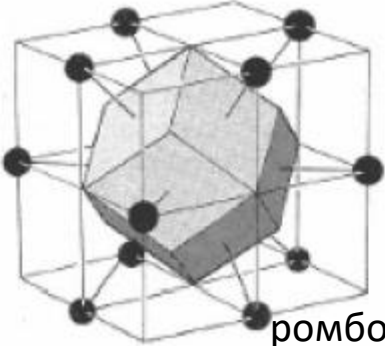
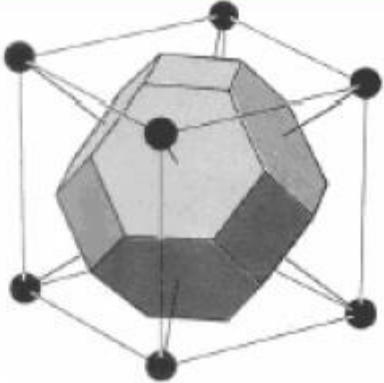
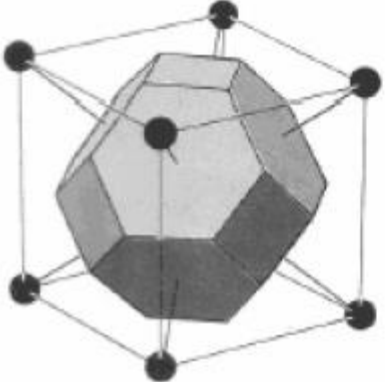
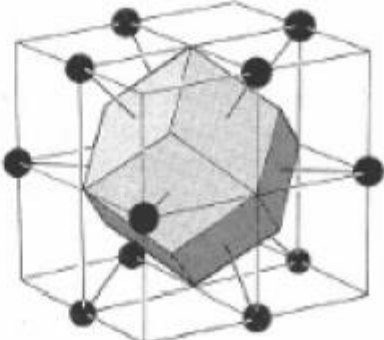


Фредерік Зейтц
1911- 2008, США



Леон Бриллюэн
1889 – 1969,
Франция, США

Непримитивные кубические структуры: «прямая»/обратная решетки и ячейки Вигнера-Зейтца

Lattice Real Space	Lattice k-space
 <p>ромбододекаэдр</p> <p>ГЦК (B3)</p>	 <p>усеченный октаэдр</p> <p>ОЦК (3Б)</p>
 <p>ОЦК (B3)</p>	 <p>ГЦК (3Б)</p>

Примитивные ячейки прямая - ГЦК, обратная - ОЦК

«прямая»:

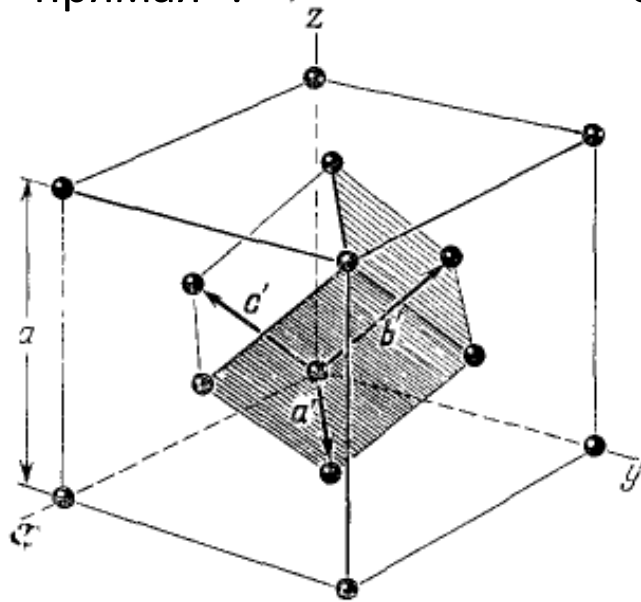


Рис. 2.27. Примитивные базисные векторы ГЦК решетки

обратная:

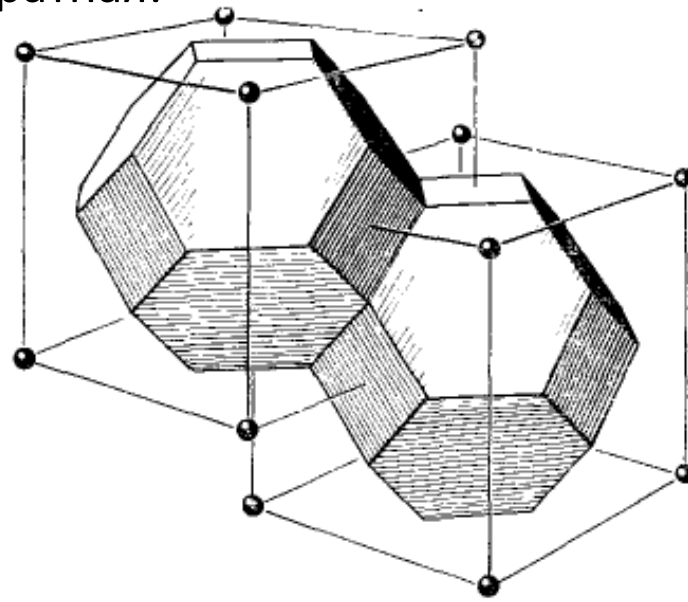


Рис. 2.28. Зоны Бриллюэна ГЦК решетки. Изображены ячейки в обратном пространстве. Видно, что обратная решетка является объемноцентрированной кубической решеткой.

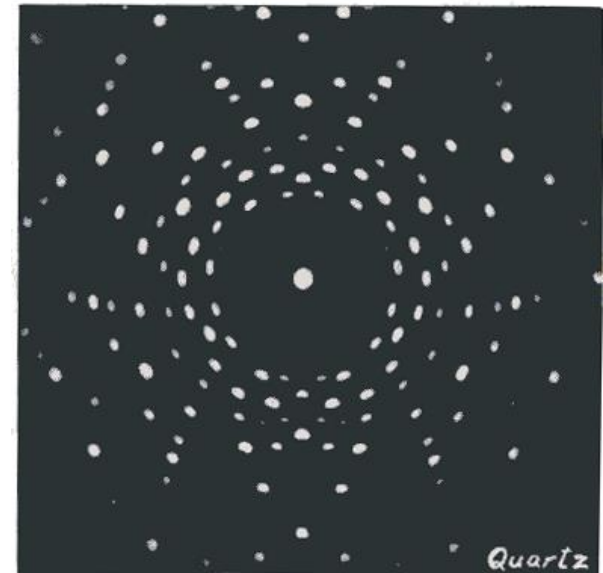
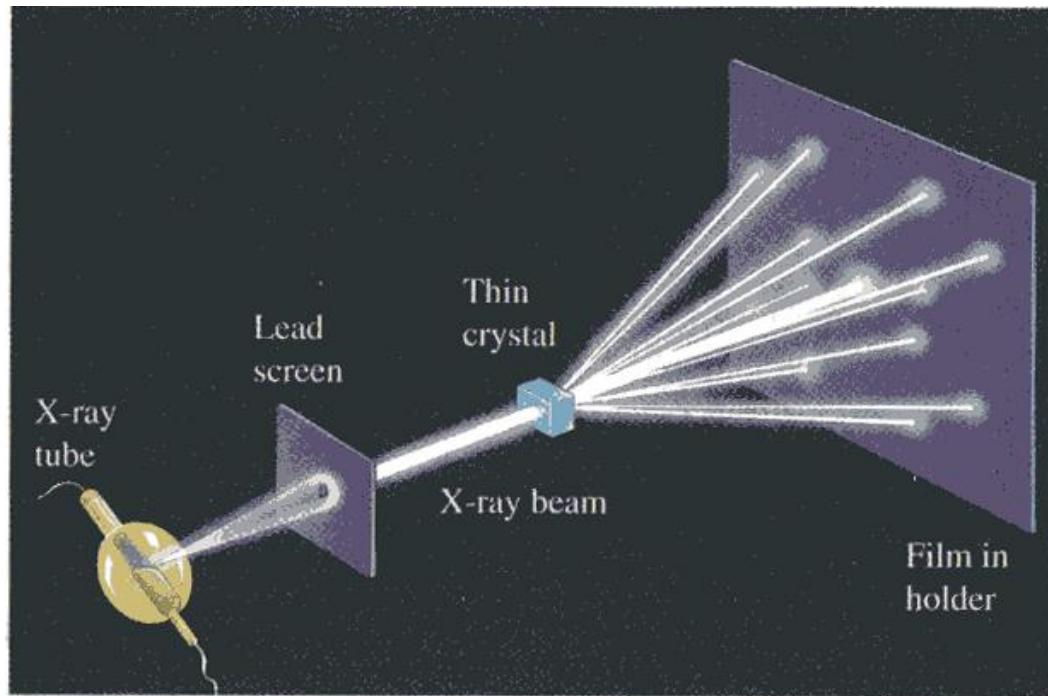
Структура кристаллов

- Индексы Миллера. Рентгеновская дифракция. Условие Брэгга. Уравнение Лауэ.
- Обратная решетка.
- Зоны Бриллюэна.
- **Примеры дифракции в различных КС**

Рентгеновская дифракция

- Монокристаллы
- Порошки
- Тонкие пленки

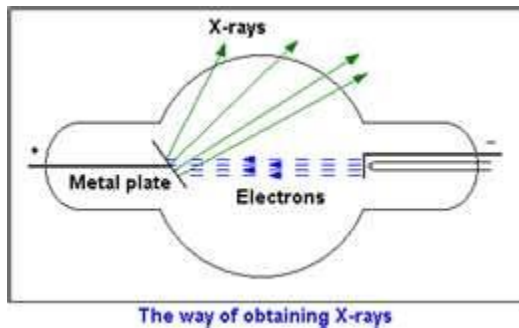
Рентгеновская дифракция в монокристаллах



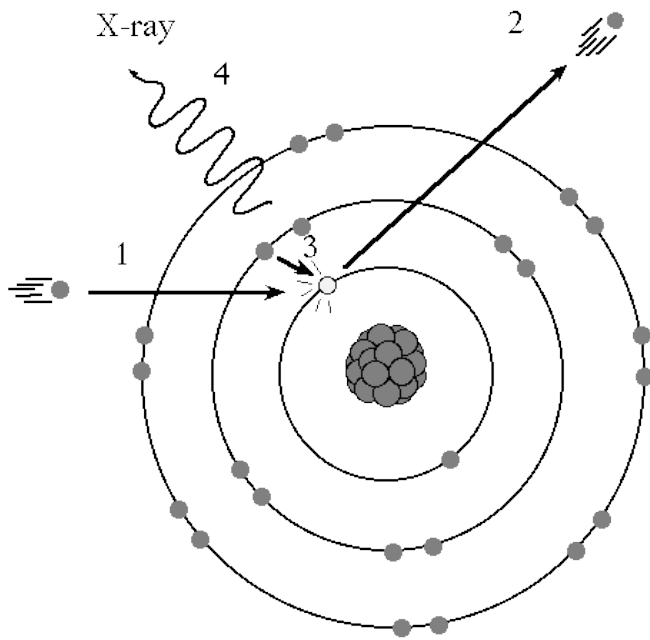
Источники рентгеновского излучения для задач структурного анализа

- Лабораторные
- Синхротроны и лазеры на свободных электронах

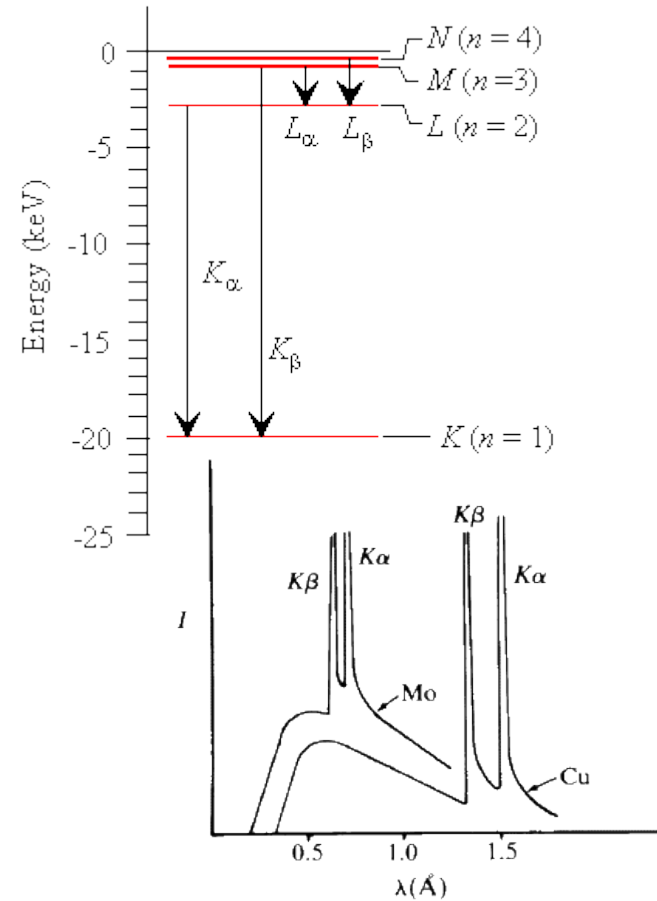
Как получают рентгеновское излучение (лабораторный источник)?



Электроны в вакуумной трубке с катода ускоряются и падают на пластинку металла (Cu, Mo), $V \sim 5 \text{ кВ}$



Характеристическое излучение

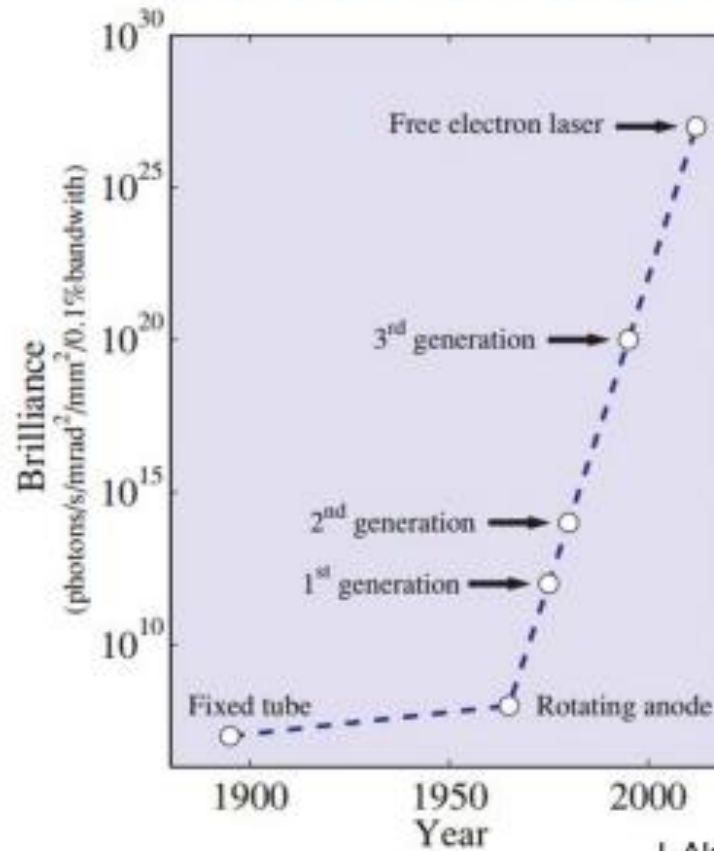


Синхротрон



European Synchrotron

The brilliance of X-ray sources as a function of time



Рентгеноструктурный анализ монокристаллов

- Образцы – монокристаллы 10-300 мкм (?)
- Определение кристаллической системы (сингонии)
- Измерение интенсивностей всех пиков (десятки тысяч)
- Решение обратной задачи →

ИТОГ: кристаллическая структура

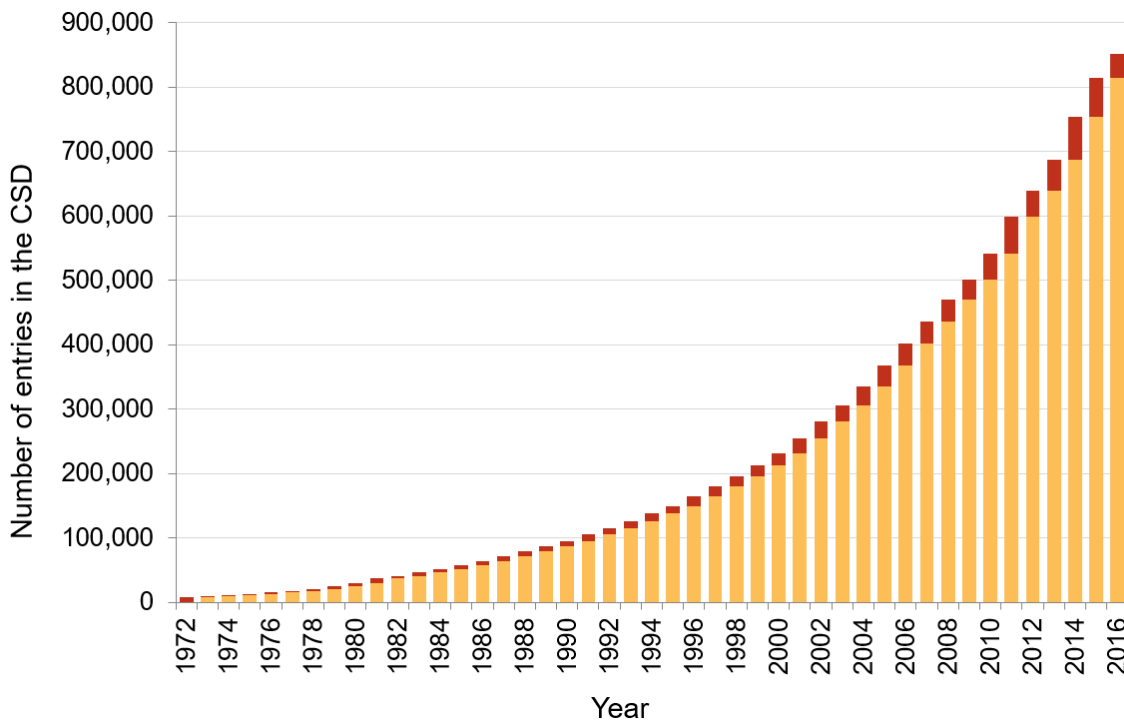
– элементарная ячейка

– положение всех атомов (не всегда H), точность 0.1Å

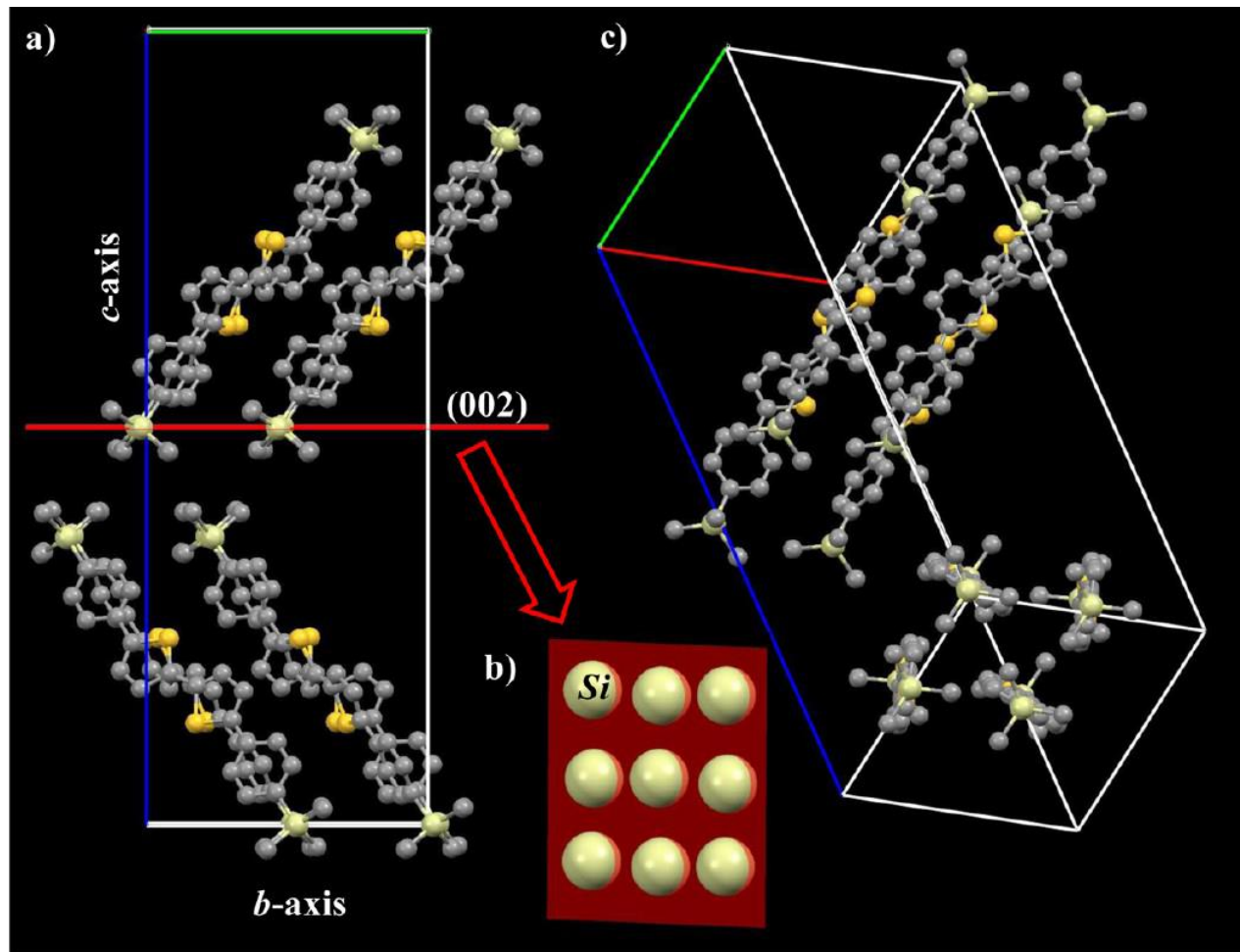
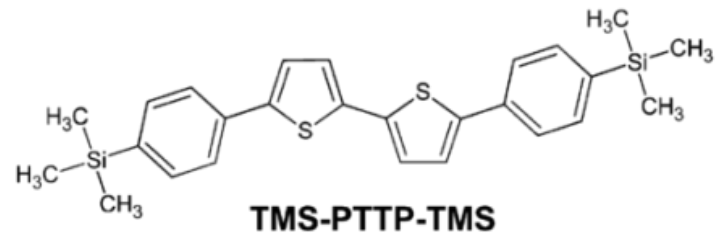
Базы данных кристаллических структур

- Опубликовано более 1 млн. крист. структур (2016)

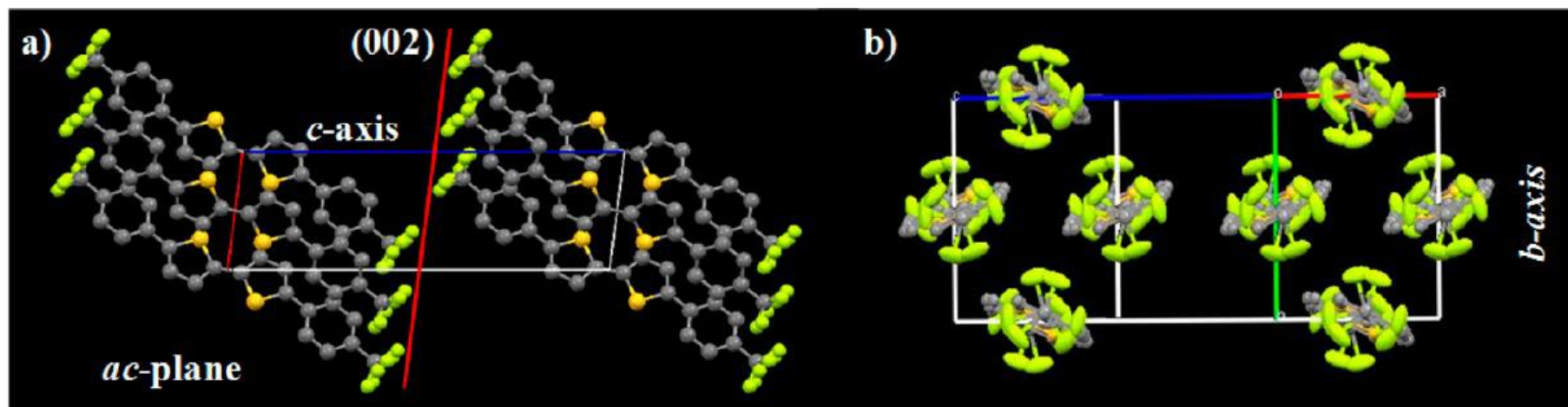
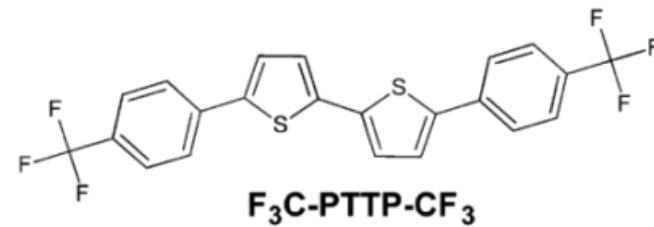
- Cambridge structural database (850 000), молекулы содержащие Н и С.



- Неорганические структуры, ICSD ~185 000
- Биомолекулы

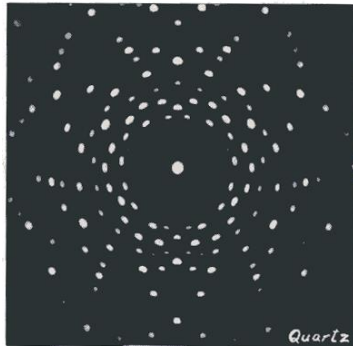


60 атомов

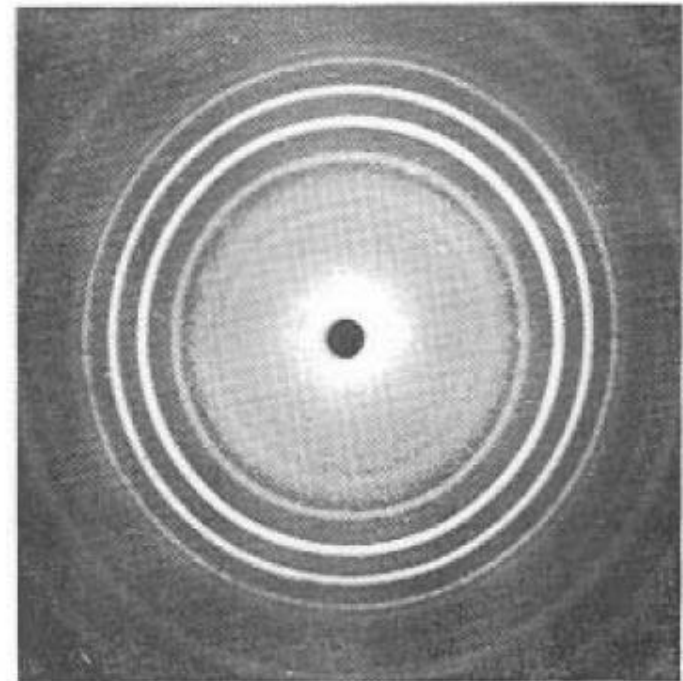
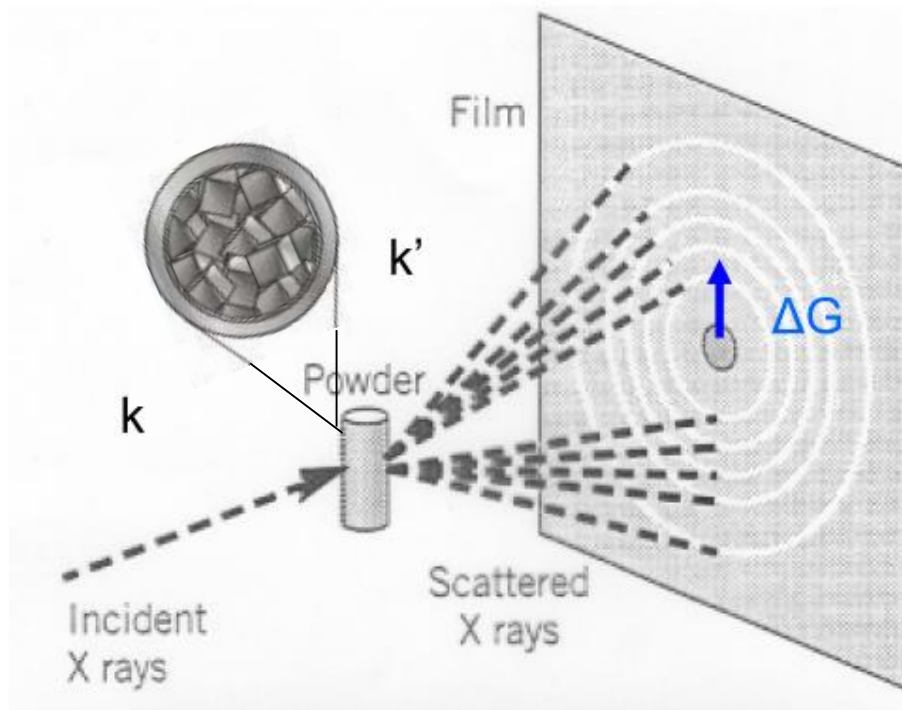


Положения атомов F не определены

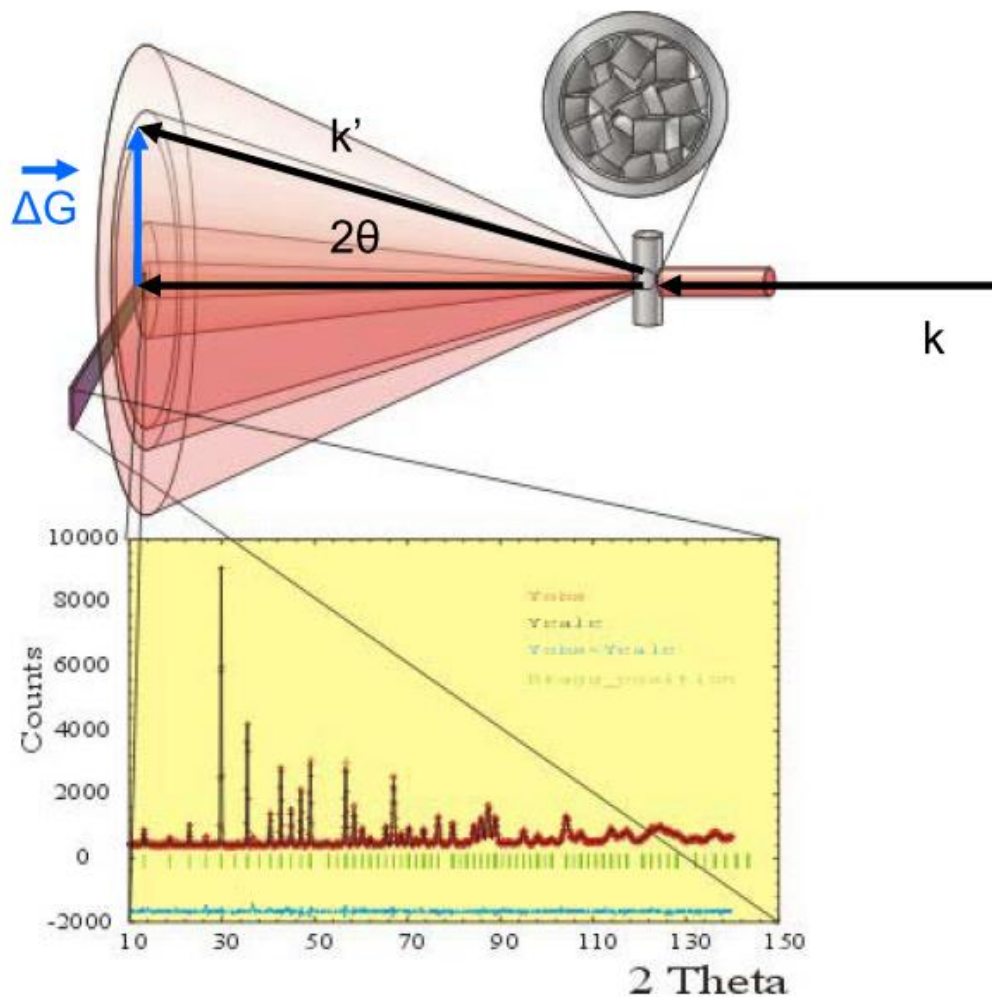
Рентгеновская дифракция в порошках



- Монокристаллы – точки
- Поликристаллы - кольца



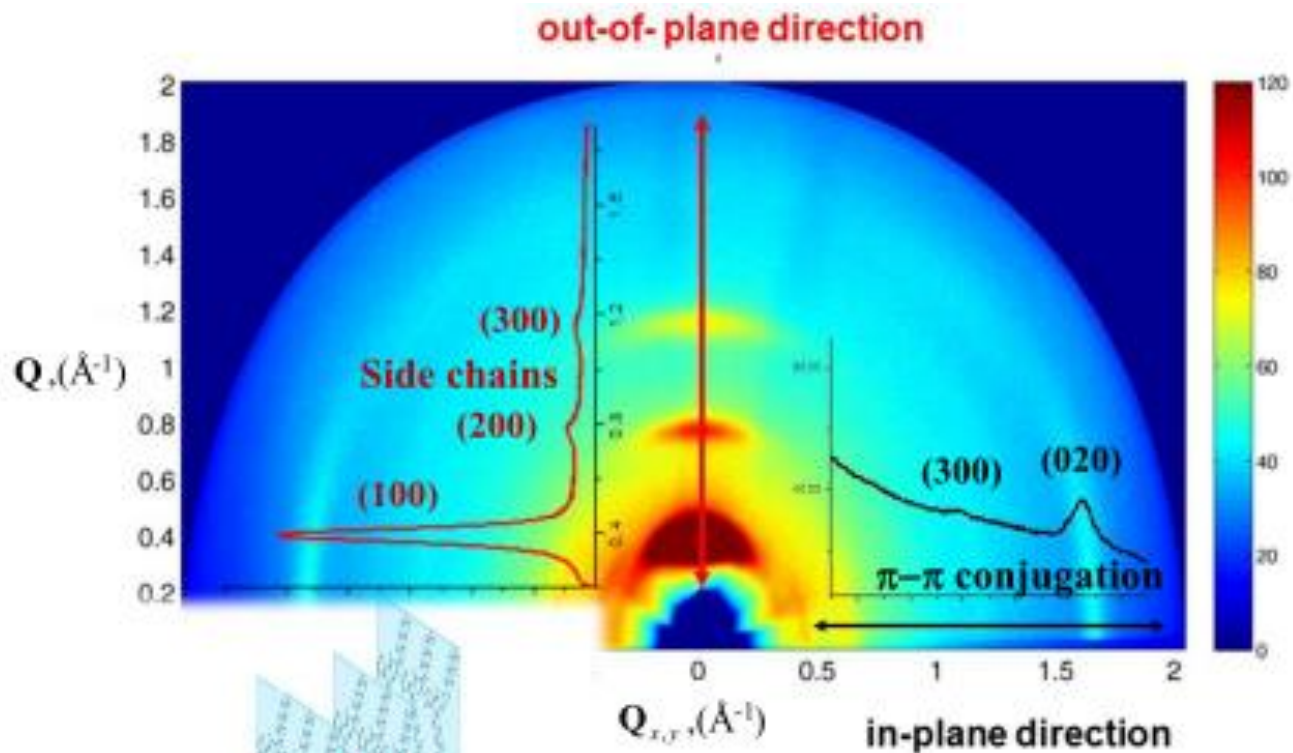
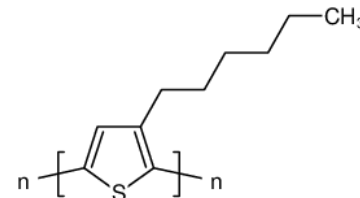
Рентгеновская дифракция в порошках



- Конус дифракции вокруг 2θ из-за случайной ориентации кристаллитов

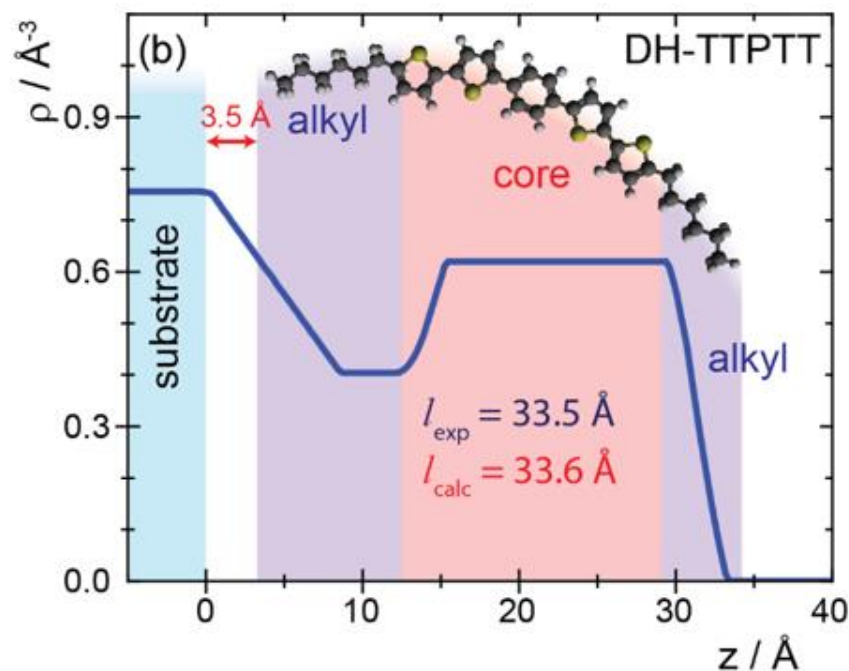
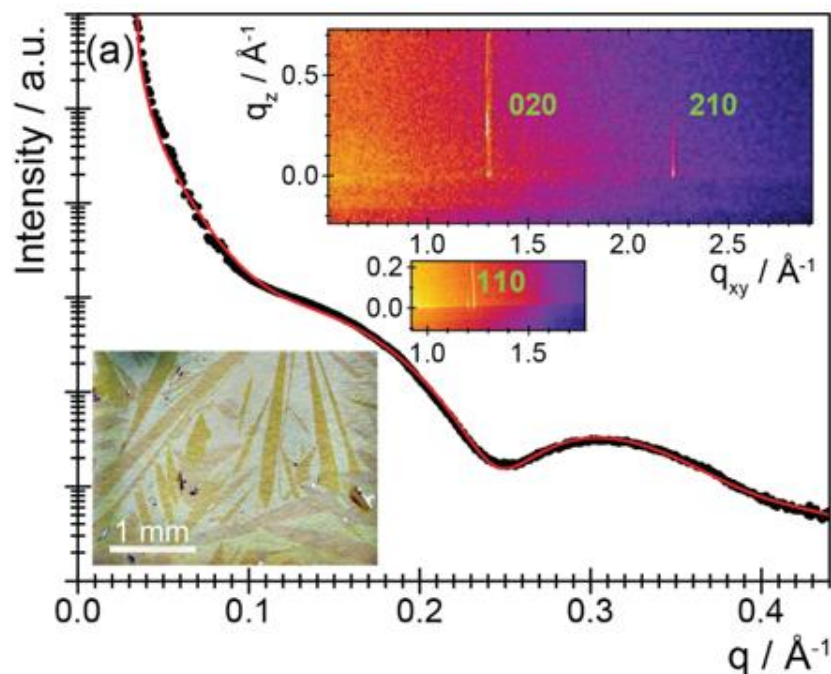
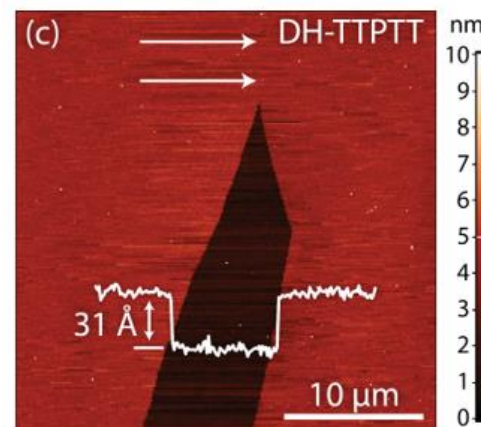
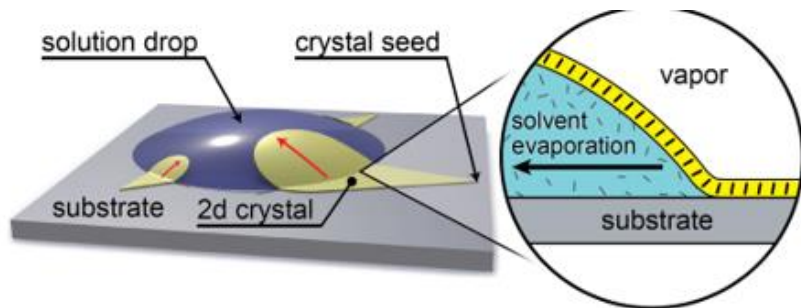
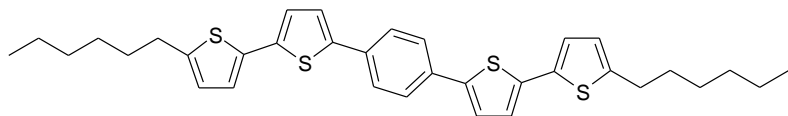
Рентгеновская дифракция в пленках (полимеры)

- источник – синхротрон
- толщина пленок $\sim 50\text{nm}$

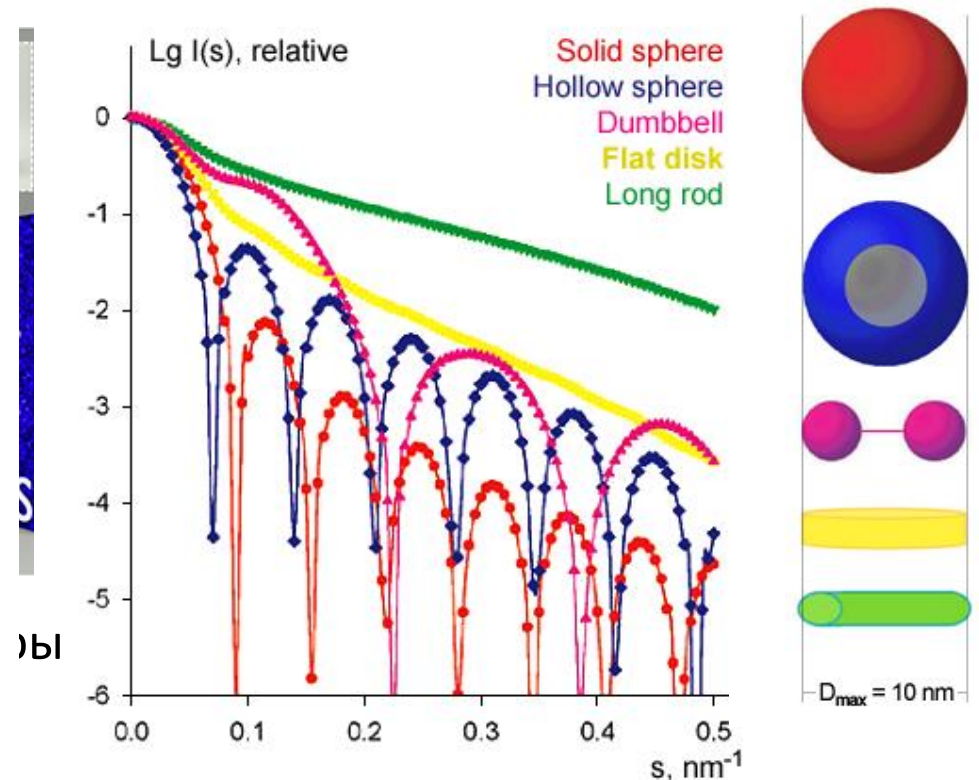
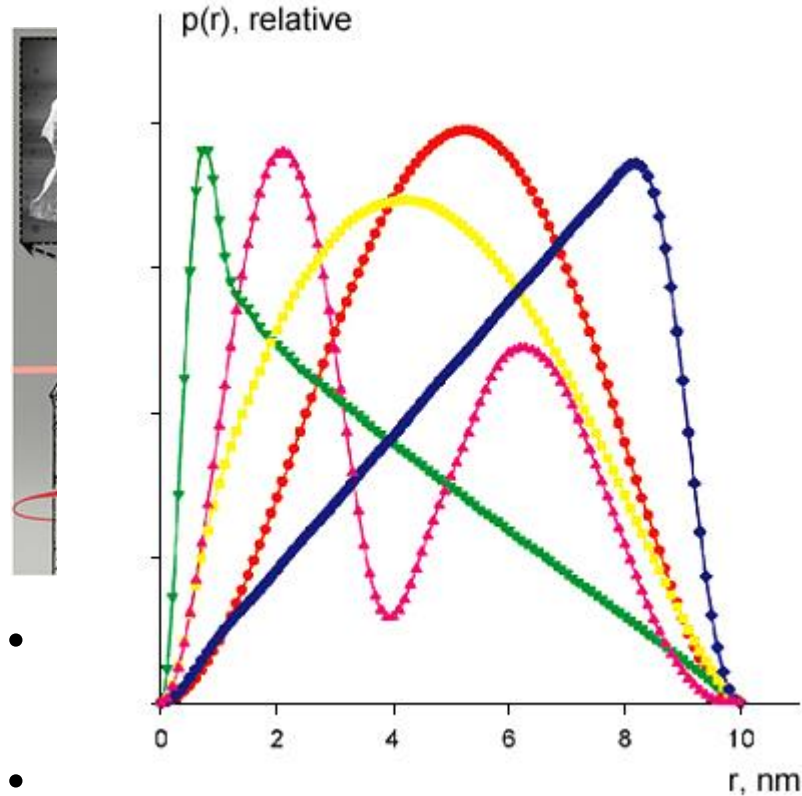


Preferential edge-on orientation

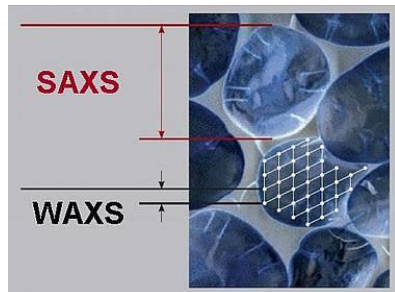
Рентгеновская дифракция и отражение в монослойных органических кристаллах



Малоугловое рассеяние (small-angle scattering, SAXS)



дифракция



- Углы рассеяния < 10 град
- Размеры объектов, 5-100 нм

Контрольные вопросы

- Как отличается картина рентгеновской дифракции в монокристаллах и порошках?
- Можно ли увидеть рентгеновскую дифракцию от монослоя молекул?
- Что такое малоугловое и широкоугловое рассеяние?
- Что можно узнать о структуре материала с помощью малоуглового рассеяния?

Структура кристаллов:

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- Элементарная и примитивная ячейки. Ячейка Вигнера-Зейтца. Базис.
- Трансляционная симметрия. Оси и плоскости симметрии.
- Решетки Бравэ
- Рентгеновская дифракция (рассеяние)
- Условия Брэгга. Вектор рассеяния.
- Обратная решетка
- Структурный и атомный факторы
- 1-я зона Бриллюэна

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 9

ФОНОНЫ

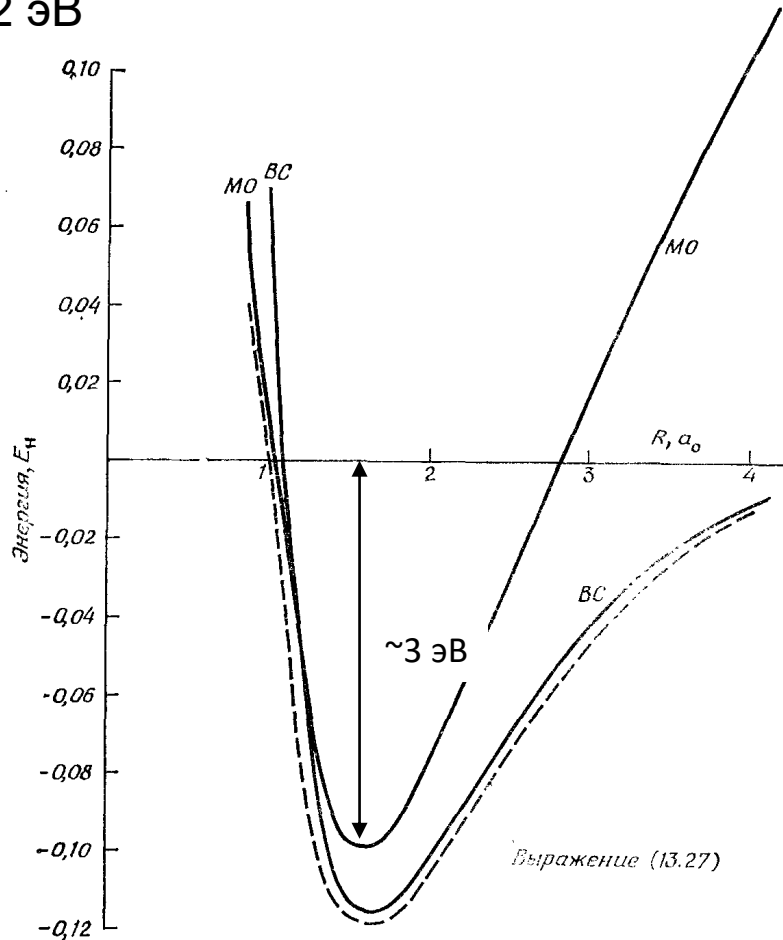
Фононы

- 1D цепь. Одинаковые атомы.
- Понятие фонона. Квазиимпульс и законы сохранения
- 1D цепь. Различные (2) атомы
 - оптические и акустические фононы
- Примеры фононов в 3D
- Оптика фононов
- Анггармонизм и время жизни фононов

Потенциалы взаимодействия в конденсированных средах

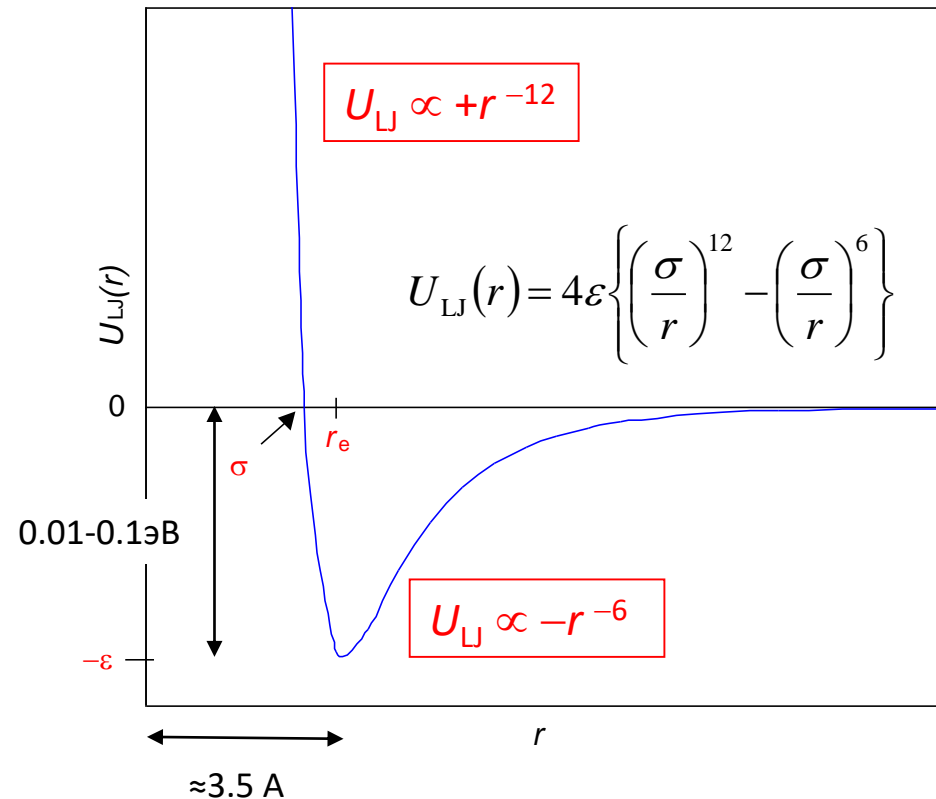
Ковалентная связь, энергия H_2

$R=27.2 \text{ эВ}$



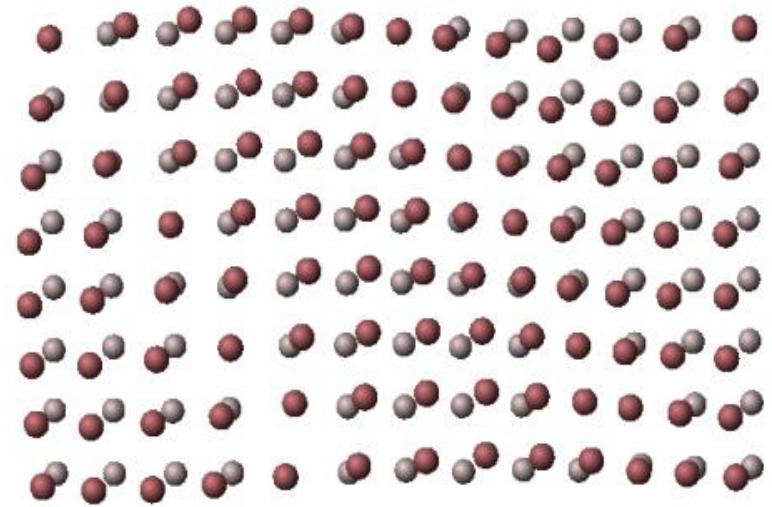
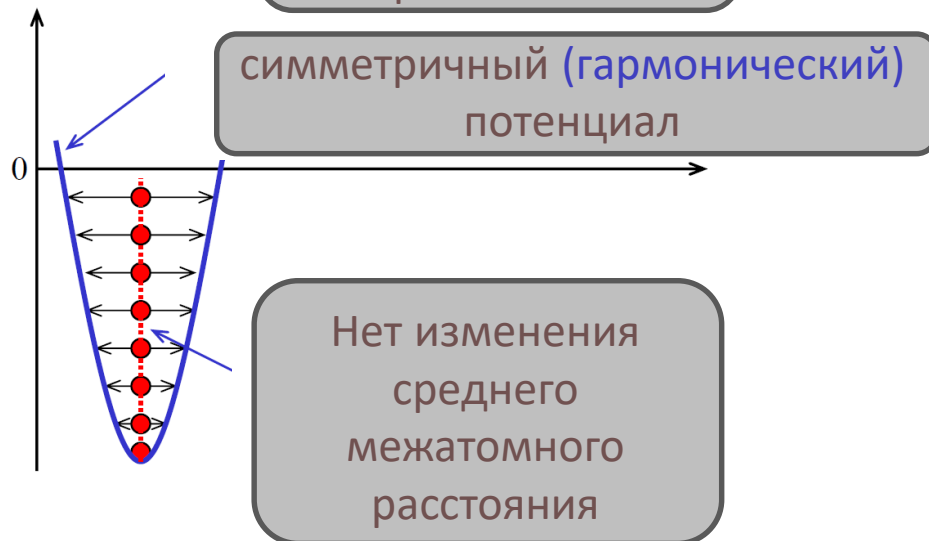
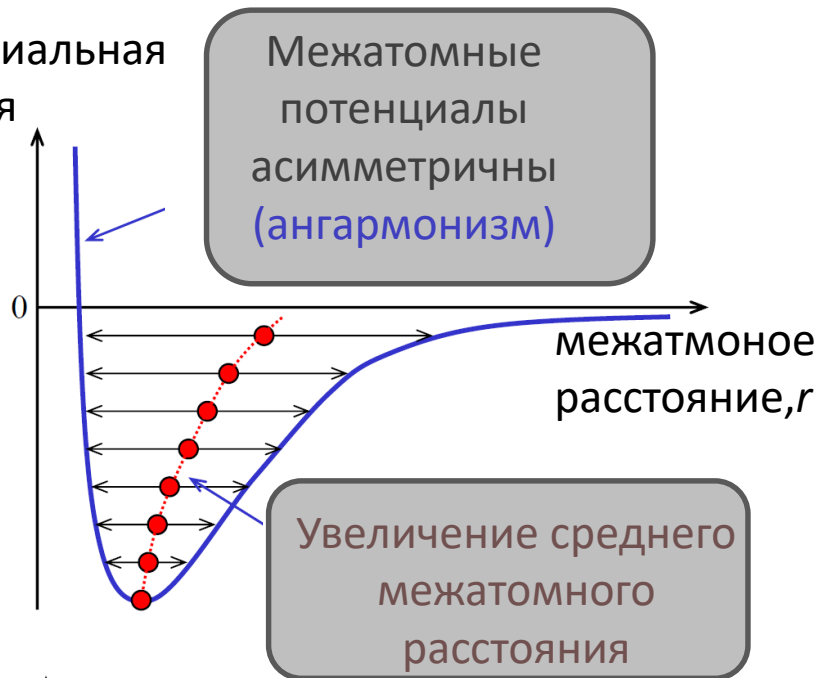
Межмолекулярные силы

Потенциал Леннард-Джонса, 6-12



Межатомные потенциалы и колебания

потенциальная
энергия



● равновесное положение атомов
● смещения колеблющихся атомов
(сильно преувеличено!)

ангармонический
потенциал →

тепловое расширение

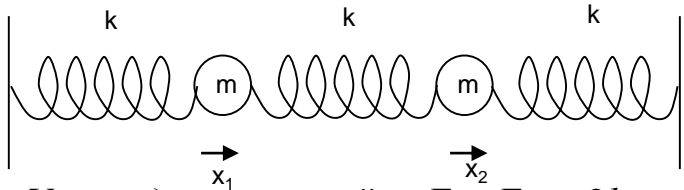
гармонический потенциал
→ нет теплового
расширения

Движение атомов в КС: нормальные моды и фононы

- Движение каждого атома зависит от движения соседних. Поэтому используют язык **нормальных мод**.
- Движение атомов в гармоническом потенциала (закон Гука для «пружинок» между атомами) можно описать как сумма **независимых нормальных мод**, где координаты всех атомов осциллируют с **одинаковой частотой** и сохраняется **отношение между амплитудами колебаний**.
- Движение атомов необходимо описывать квантово-механически:
 - Движение атомов классической нормальной моды аналогично квантовому
 - Энергия выражается в терминах частоты классической моды (ω) $E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$
- В КС квантованные нормальные моды называют **фононами**

Нормальные моды: «классика» для 2 координат

(пример)



$$F_1 = kx_1, \quad F_2 = k(x_2 - x_1), \quad F_3 = kx_2 \quad (\text{модули})$$

Урав-я движения $m\ddot{x}_1 = F_2 - F_1 = -2kx_1 + kx_2 \quad (1)$

$$m\ddot{x}_2 = -F_3 - F_2 = kx_1 - 2kx_2 \quad (2)$$

Сложим (1)+(2): $m(\ddot{x}_1 + \ddot{x}_2) = -k(x_1 + x_2) \Rightarrow m\ddot{u}_1 = -ku_1$

Вычтем (1)-(2): $m(\ddot{x}_1 - \ddot{x}_2) = -3k(x_1 - x_2) \Rightarrow m\ddot{u}_2 = -3ku_2$

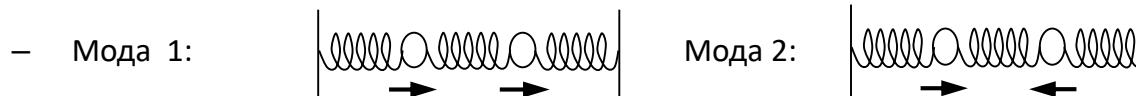
$1/\sqrt{2}$ для нормировки

$u_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2), \quad u_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2)$ - нормальные моды с независимыми уравнениями движения.

Решение: $u_1 = A_1 \cos(\omega_1 t + \varepsilon_1), \quad u_2 = A_2 \cos(\omega_2 t + \varepsilon_2)$

где $\omega_1 = \sqrt{k/m}, \quad \omega_2 = \sqrt{3k/m}$ A_1, A_2 - независимые амплитуды.

для моды 1, $u_2 = 0 \rightarrow x_1 = x_2$. для моды 2, $u_1 = 0 \rightarrow x_1 = -x_2$.

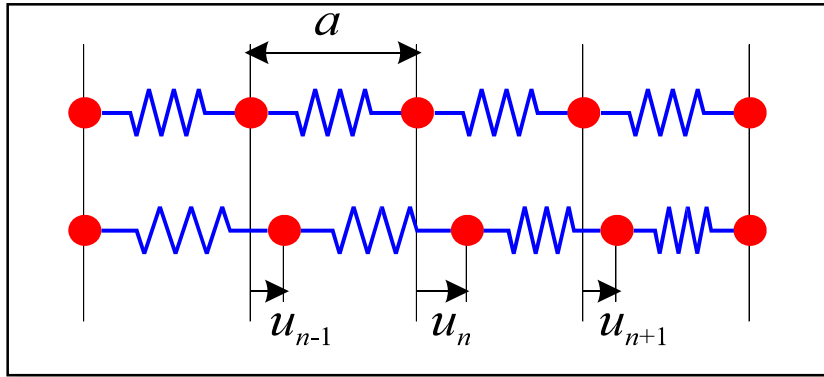


– Общее решение

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = u_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + u_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$= A_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\omega_1 t + \varepsilon_1) + A_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\omega_2 t + \varepsilon_2)$$

Колебания в 1D цепочке одинаковых атомов



- Масса m , жесткость α , период решетки a

$$m\ddot{u}_n = \alpha \{ (u_{n+1} - u_n) - (u_n - u_{n-1}) \}$$

$$m\ddot{u}_n = \alpha (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$$

- N связанных уравнений (N атомов)
- Циклические ГУ: $u_0 = u_N$

Ищем решение в виде бегущей волны $u_n = u \exp[i(qx_n - \omega t)]$

$$-m\omega^2 u \exp(-i\omega t) = \alpha (e^{iqa} + e^{-iqa} - 2) u \exp(-i\omega t)$$

$$m\omega^2 = \alpha (2 - 2\cos qa) = 4\alpha \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right)$$

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{4\alpha}{m}} \left| \sin \left(\frac{qa}{2} \right) \right|$$

Закон дисперсии или спектр упругих волн

Нормальные моды в 1D цепи из 13 атомов

$$k = 6\pi/6a \quad \lambda = 2.00a \quad \omega_k = 2.00\omega$$



$$k = 5\pi/6a \quad \lambda = 2.40a \quad \omega_k = 1.93\omega$$



$$k = 4\pi/6a \quad \lambda = 3.00a \quad \omega_k = 1.73\omega$$



$$k = 3\pi/6a \quad \lambda = 4.00a \quad \omega_k = 1.41\omega$$



$$k = 2\pi/6a \quad \lambda = 6.00a \quad \omega_k = 1.00\omega$$



$$k = 1\pi/6a \quad \lambda = 12.00a \quad \omega_k = 0.52\omega$$

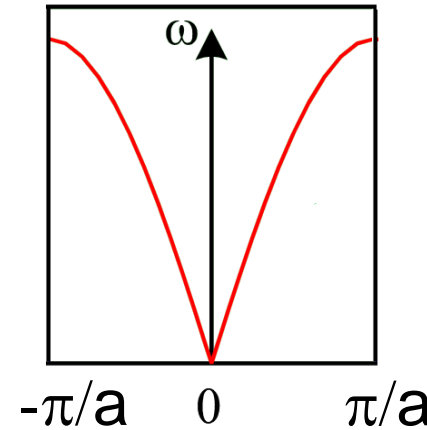


- циклические ГУ
- больше k , больше ω

Волновой вектор и вектор обратной решетки

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{4\alpha}{m}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|$$

- закон дисперсии периодичен с $2\pi/a$
- qa дает сдвиг фаз кол-й соседних ячеек

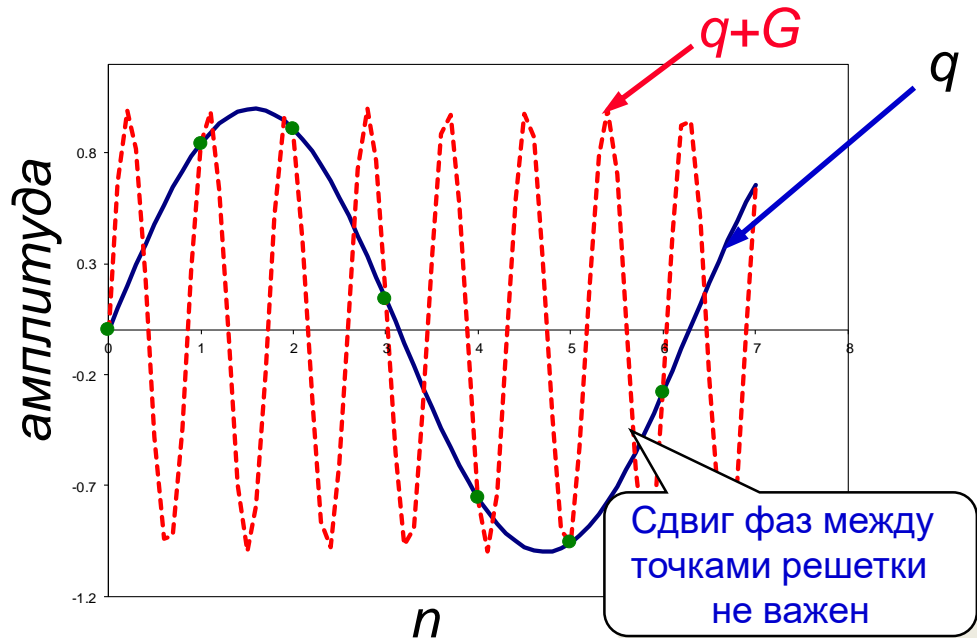


$$-\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a} \quad \text{или} \quad -\frac{G}{2} \leq q \leq \frac{G}{2}$$

$G = 2\pi/a$ –
наименьший
вектор обратной
решетки

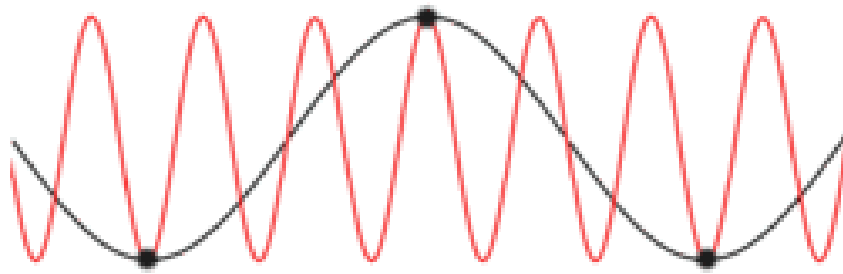
- $q+nG$ описывает тоже состояние (волну), что и q (n – \forall целое)

$$u_n(q + G) = u_0 \exp\{(iq + nG)x_n - i\omega t\} = u_n(q) \exp(inGx_n) = u_n(q) \exp(i \frac{2\pi}{a} na) = u_n(q)$$



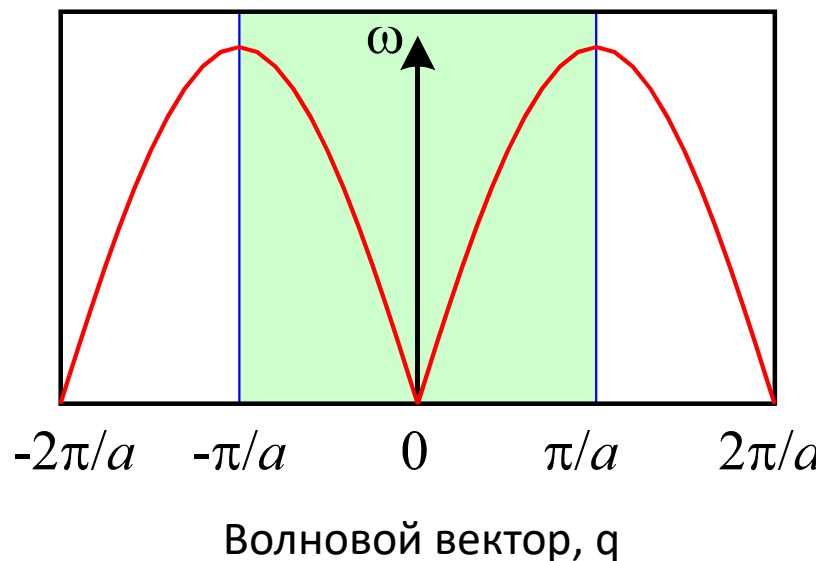
- Вектор nG дает сдвиг фаз $2\pi n$ между колеблющимися точками прямой решетки
- В однородном пространстве сдвиг фаз для волны $\phi = \mathbf{k}\mathbf{r}$ для любого \mathbf{r} . В кристалле, эквивалентные точки разделены на ρ , смысл имеет только $\phi = \mathbf{k}\mathbf{\rho}$

Движение атома(иона): можно описать
разными q , отличающимися на G



две волны с разными $q_1 < q_2$ (отличаются
на вектор обратной решетки G)
описывают одинаковое колебание
атома (иона)

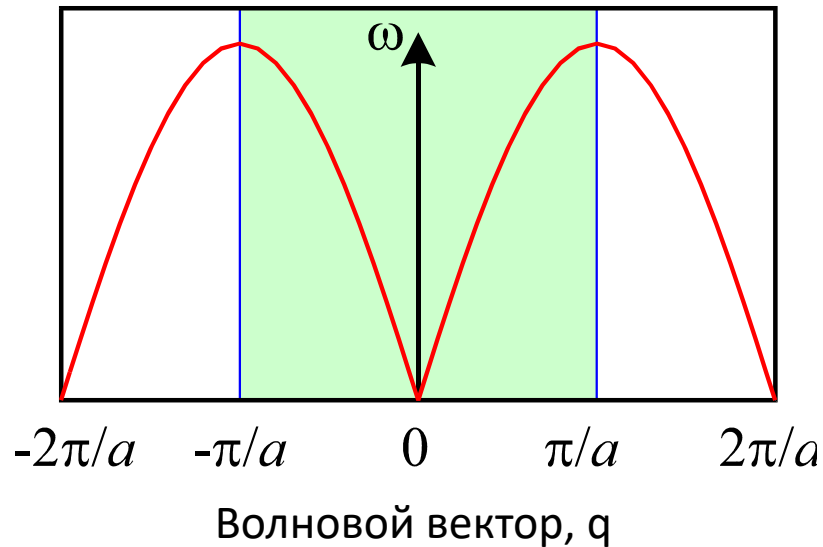
Первая зона Бриллюэна



- Выбираем $q : |q| \leq \pi/a$

Все физически различимые состояния описываются q из первой зоны Бриллюэна

Первая зона Бриллюэна



- Выбираем $q : |q| \leq \pi/a$

Все физически различимые состояния описываются q из первой зоны Бриллюэна

Акустические волны (фононы)

- Длинноволновый предел (звуковые волны)

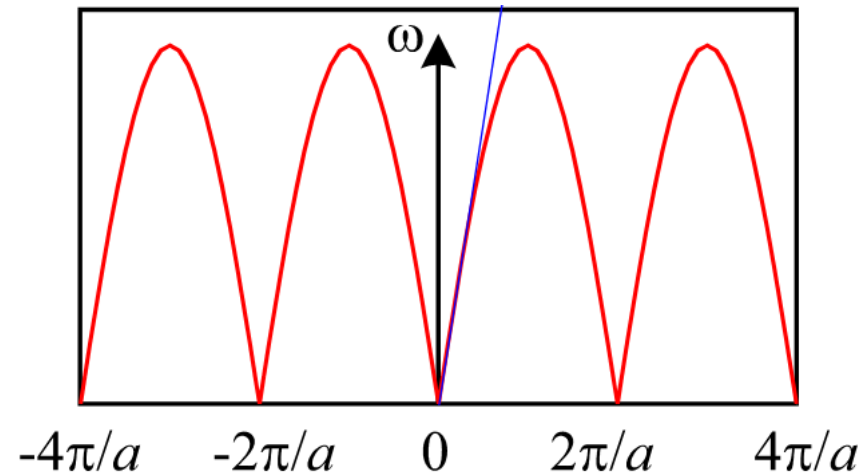
$$\begin{cases} \omega = \sqrt{\frac{4\alpha}{m}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \\ \sin(qa/2) \approx qa/2 \end{cases} \quad q \rightarrow 0$$

Длинноволновый предел

$$\omega \xrightarrow{q \rightarrow 0} q \sqrt{\frac{\alpha a}{m/a}} = sq \quad ; \quad s = \frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

E – модуль Юнга
 ρ – плотность

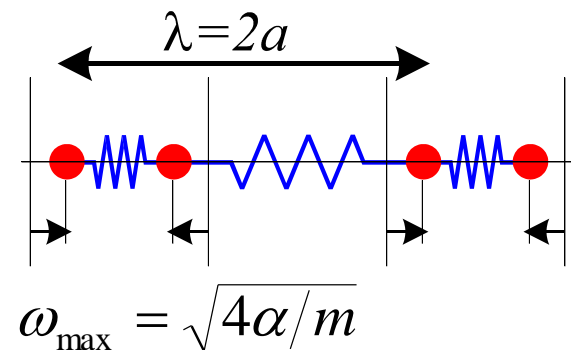
Градиент-
скорость звука



- Коротковолновый предел

- $q \rightarrow \pi/a$. $\lambda = 2a$ - наикратчайшая длина волны

Стоячая волна $\partial\omega/\partial q=0$, волны с $|q|=\pi/a$ не могут распространяться (брэгговское отражение)

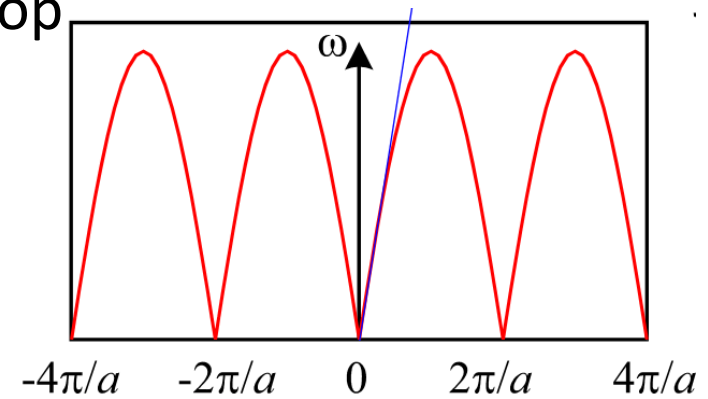


Фононы

- Квантованные колебания решеток, квазичастицы – волновой пакет
- Каждому нормальному колебанию отвечает энергия квантовый гармонический осциллятор

$$E = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Скорость = $\partial \omega / \partial q$ (групповая)



Квазичастицы и частицы

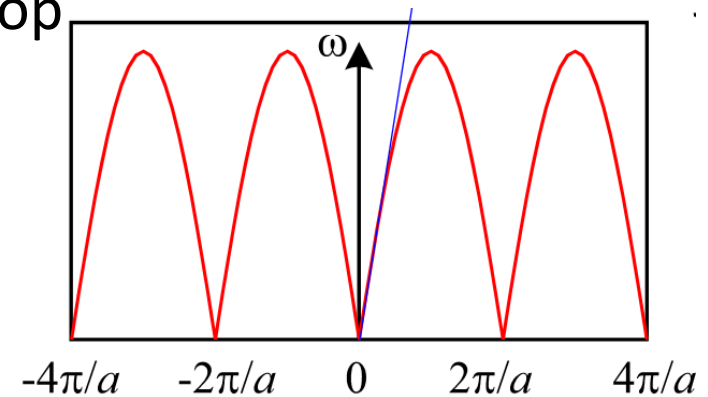
- Делим кристалл на мелкие части....
- Число **частиц** сохраняется. Они стабильны (как правило). **Квазичастицы** легко рождаются и погибают.
- Массу **квазичастиц** определяет закон дисперсии.
- Во взаимодействиях **(квази)частиц** сохраняется энергия и (квази)импульс.

Фононы

- Квантованные колебания решеток, квазичастицы – волновой пакет
- Каждому нормальному колебанию отвечает энергия квантовый гармонический осциллятор

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Скорость = $\partial\omega/\partial q$ (групповая)



- Квазиимпульс $\hbar q$ (аналог импульса фотона $\hbar k$), почему квази?

Фононы

- 1D цепь. Одинаковые атомы.
- Понятие фонона. Квазиимпульс и законы сохранения
- 1D цепь. Различные (2) атомы
 - оптические и акустические фононы
- Примеры фононов в 3D
- Оптика фононов
- Ангармонизм и время жизни фононов

(Квази)импульс фонона: $\hbar\mathbf{q}$

- Строго: импульс фонона $=0$, нет переноса массы (смещение всего кристалла при $\mathbf{q} \rightarrow 0$)
- Квазиимпульс $\hbar\mathbf{q}$ (аналог импульса фотона $\hbar\mathbf{k}$)
 - \mathbf{q} определен с точностью до \mathbf{G} , поэтому нет однозначного закона сохранения импульса
- Если решетка искажена фононом, то каждый атом при рассеянии дает сдвиг фаз $\mathbf{q}\mathbf{r}$, что изменяет вектор рассеяния \mathbf{s} на:

$$\mathbf{s}\mathbf{r} = 2n\pi + \mathbf{q}\mathbf{r} \quad \text{и} \quad \mathbf{s} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} + \mathbf{q},$$

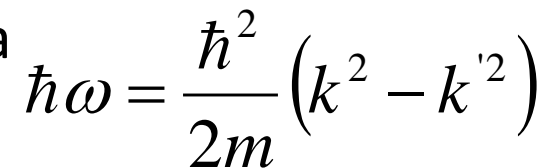
- При рассеянии кристалл получает импульс $\hbar(\mathbf{G} + \mathbf{q})$.

$\hbar\mathbf{G}$ — импульс отдачи (весь кристалл). Т.к. \mathbf{q} определен с точностью до \mathbf{G} , то **закон сохранения квазиимпульса**

$$\mathbf{s} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \pm\mathbf{q} \quad \text{или} \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}$$

Принципы

- Фотоны, электроны и нейтроны: энергии и длины волн**
-
- The plot shows the relationship between energy and wavelength for three types of particles: photons, electrons, and neutrons. The x-axis represents Energy in eV (log scale from 10^{-10} to 10^0), and the y-axis represents Wavelength in m (log scale from 10^{-10} to 10^0). The three lines represent the energy-wavelength relationship for each particle type. Key points marked include 25 meV (300K) for photons, 100 nm (cathode) for electrons, and 1 μ m for neutrons. The plot also indicates the ranges for Thermal, Visible, and X-ray regions.



$$\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G} = \mathbf{k}'$$

исчезает фонон q

Законы сохранения энергии и квазиимпульса

- Энергия (+ рождение, – аннигиляция) $\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k'^2)$
- Квазиимпульс
 - рождение фонона $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathbf{G}$
 - аннигиляция $\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G} = \mathbf{k}'$
- Закон сохранения импульса – однородность пространства – трансляционная симметрия на любой вектор \mathbf{r}
- Закон сохранения квазиимпульса – «квазиоднородность пространства» – трансляционная симметрия на любой вектор трансляций $\mathbf{\rho}_{mnp}$
- Законы сохранения разрешают чему то происходить, но ничего не говорят про вероятность событий. Например, при дифракции $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, но какова интенсивность?

Фононы

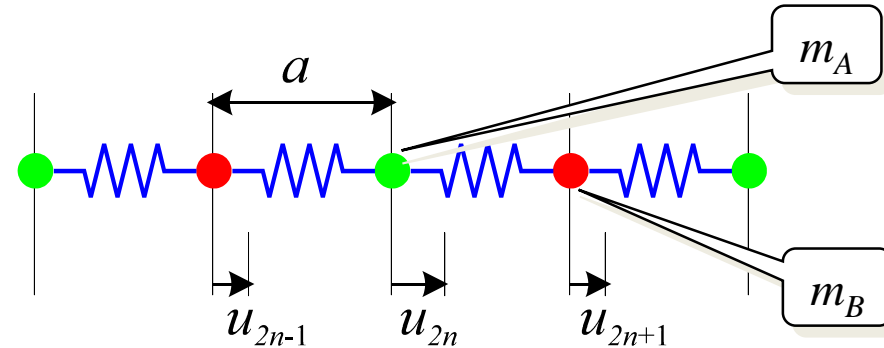
- 1D цепь. Одинаковые атомы.
- Понятие фонона. Квазиимпульс и законы сохранения
- **1D цепь. Различные (2) атомы**
 - оптические и акустические фононы
- Примеры фононов в 3D
- Оптика фононов
- Анггармонизм и время жизни фононов

1D цепочка из 2-х различных атомов (двухатомная)

- Решетка с базисом

$$m_A \ddot{u}_{2n} = \alpha(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n})$$

$$m_B \ddot{u}_{2n+1} = \alpha(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1})$$



- Ищем решение в виде:

$$u_{2n} = U_1 \exp\{i(2nqa - \omega t)\}$$

$$u_{2n+1} = U_2 \exp\{i((2n+1)qa - \omega t)\}$$

$$(m_A \omega^2 - 2\alpha)U_1 + (2\alpha \cos qa)U_2 = 0$$

$$(2\alpha \cos qa)U_1 + (m_B \omega^2 - 2\alpha)U_2 = 0$$

- Квадратное уравнение для ω^2 , его 2 решения :

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{m_A m_B} \left[(m_A + m_B) \pm \left\{ (m_A + m_B)^2 - 4m_A m_B \sin^2 qa \right\}^{1/2} \right]$$

Акустические и оптические моды (фононы)

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{m_A m_B} \left[(m_A + m_B) \pm \left\{ (m_A + m_B)^2 - 4m_A m_B \sin^2 qa \right\}^{1/2} \right]$$

• $q \rightarrow 0$:

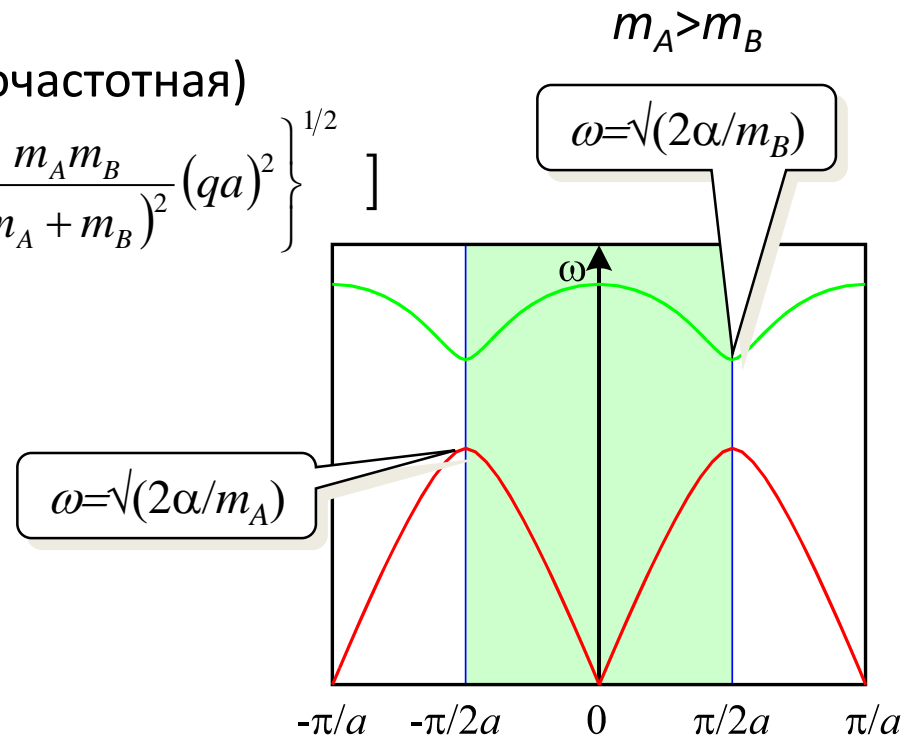
– Оптическая мода, знак +, (высокочастотная) эффективная масса μ

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha 2(m_A + m_B)}{m_A m_B}} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\mu}}$$

– Акустическая мода, знак −, (низкочастотная)

$$\omega^2 \approx \frac{\alpha}{m_A m_B} \left[(m_A + m_B) - (m_A + m_B) \left\{ 1 - 4 \frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} (qa)^2 \right\}^{1/2} \right]$$

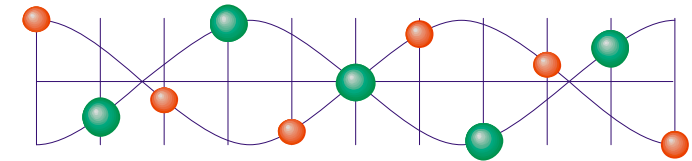
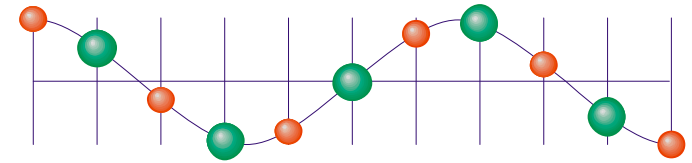
$$\omega \approx \sqrt{\frac{2\alpha a^2}{m_A + m_B}} q$$



Смещения атомов

Для визуализации смещения показаны для поперечных мод

- Акустическая мода: хотя бы один сосед движется в *фазе*
- Оптическая мода: соседние атомы движутся в *противофазе*

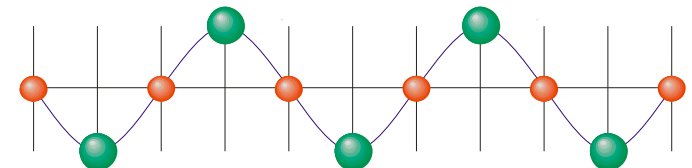
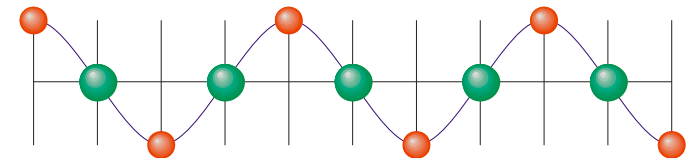
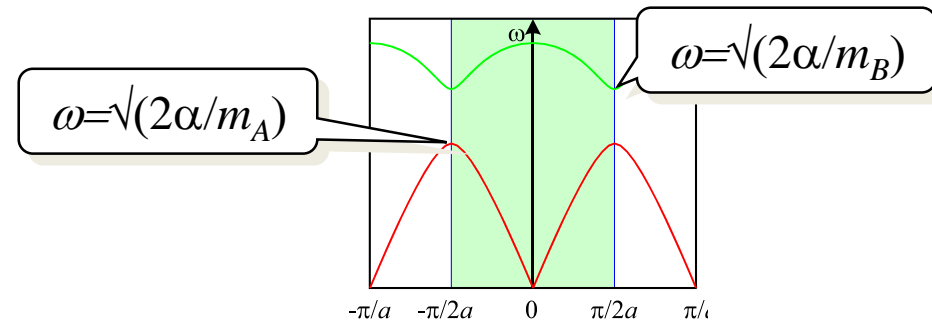


- Моды на границах зоны Бриллюэна

$$q = \pi/2a; \lambda = 2\pi/q = 4a, \text{ стоячие волны } v_g = \partial\omega/\partial q = 0$$

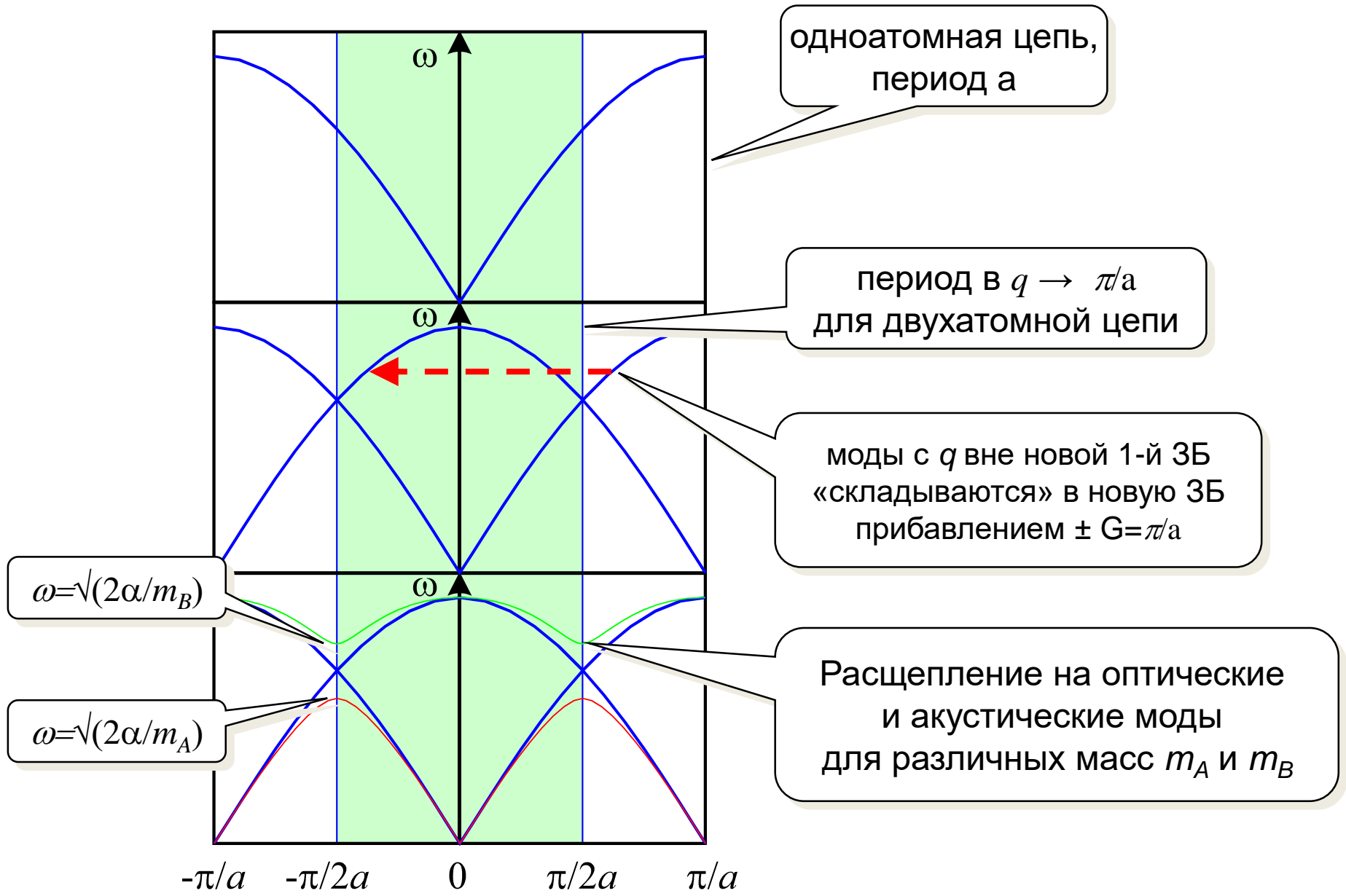
Оптическая мода – движутся только *легкие*

Акустическая мода – движутся только *тяжелые*



Происхождение акустических и оптических ветвей

- Моды двухатомной цепи получаются из одноатомной



Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 10

Фононы (продолжение)

Фононы (квазичастицы) в 1D цепях: резюме

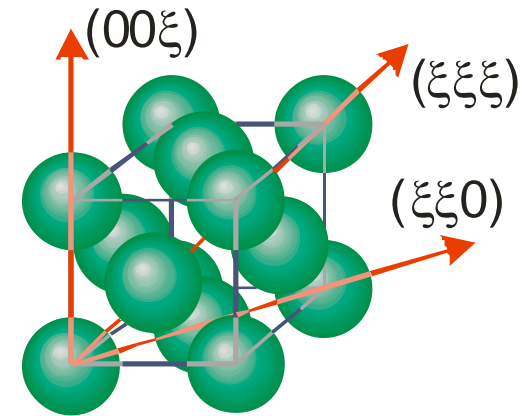
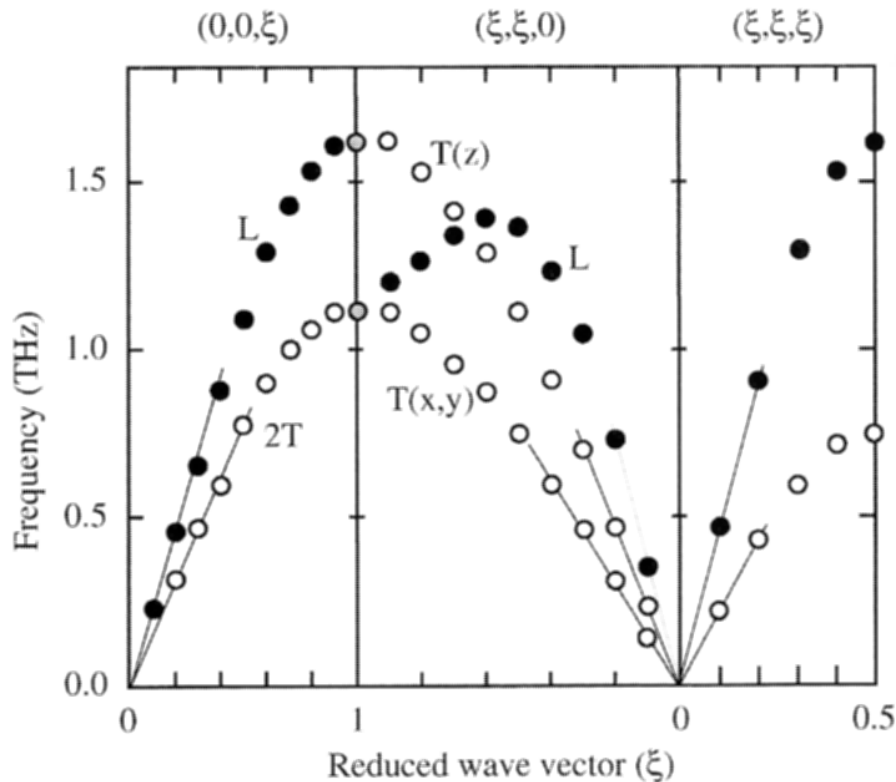
- Акустические моды
 - звуковые волны в длинноволновом пределе: $\omega \rightarrow 0$ при $q \rightarrow 0$
- Оптические моды (2-х атомная)
 - $\omega \rightarrow \omega_0$ при $q \rightarrow 0$ Почему оптические?
 - в длинноволновом пределе оптические моды взаимодействуют с э/м излучением (поэтому и оптические)
 - могут сильно поглощать ИК излучение: «рождение» фононов и «уничтожение» фотонов (а излучать?)
 - оптические моды возникают из-за «сворачивания» дисперсионной кривой одноатомной цепи – удвоение периода прямой решетки (в q - сокращение вдвое)
- На границах зоны Бриллюэна
 - стоячие волны, $\partial\omega/\partial q = 0$, из-за периодичности решетки
 - в двухатомной цепи, энергетическая щель между ветвями, зависит от разницы масс. Одинаковые массы \rightarrow щель 0.

Фононы

- 1D цепь. Одинаковые атомы.
- Понятие фонона. Квазиимпульс и законы сохранения
- 1D цепь. Различные (2) атомы.
 - оптические и акустические фононы.
- **Примеры фононов в 3D**
- Оптика фононов
- Анггармонизм и время жизни фононов

Фононы в 3D кристаллах: моноатомная решетка

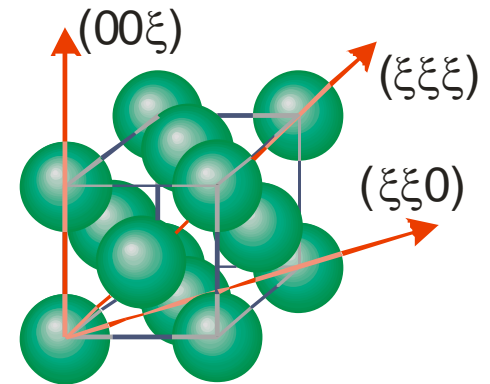
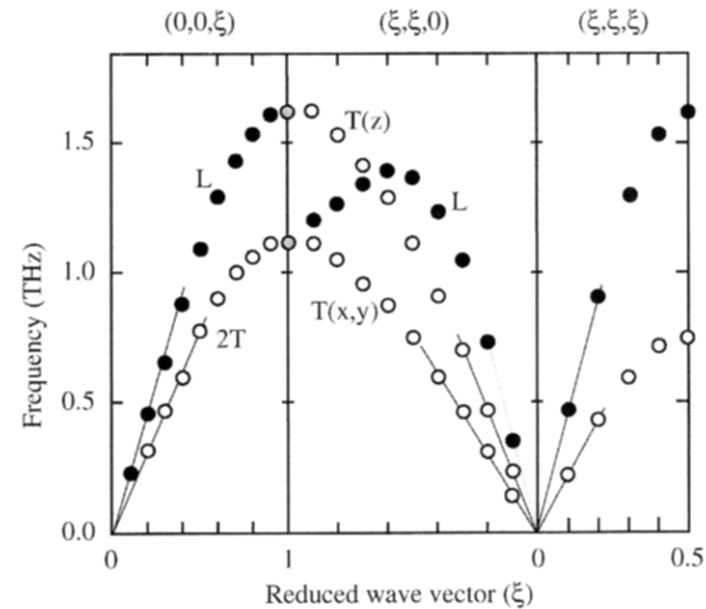
- Пример: неон Ne, ГЦК, $T < 25\text{K}$
 - неупругое рассеяние нейтронов



- 1D модель объясняет:
 - дисперсию в 00ξ и $\xi\xi\xi$
 $\sim \sin \xi = \sin(ka)$ – приближение ближайших соседей
 - все моды акустические (моноатомная система)

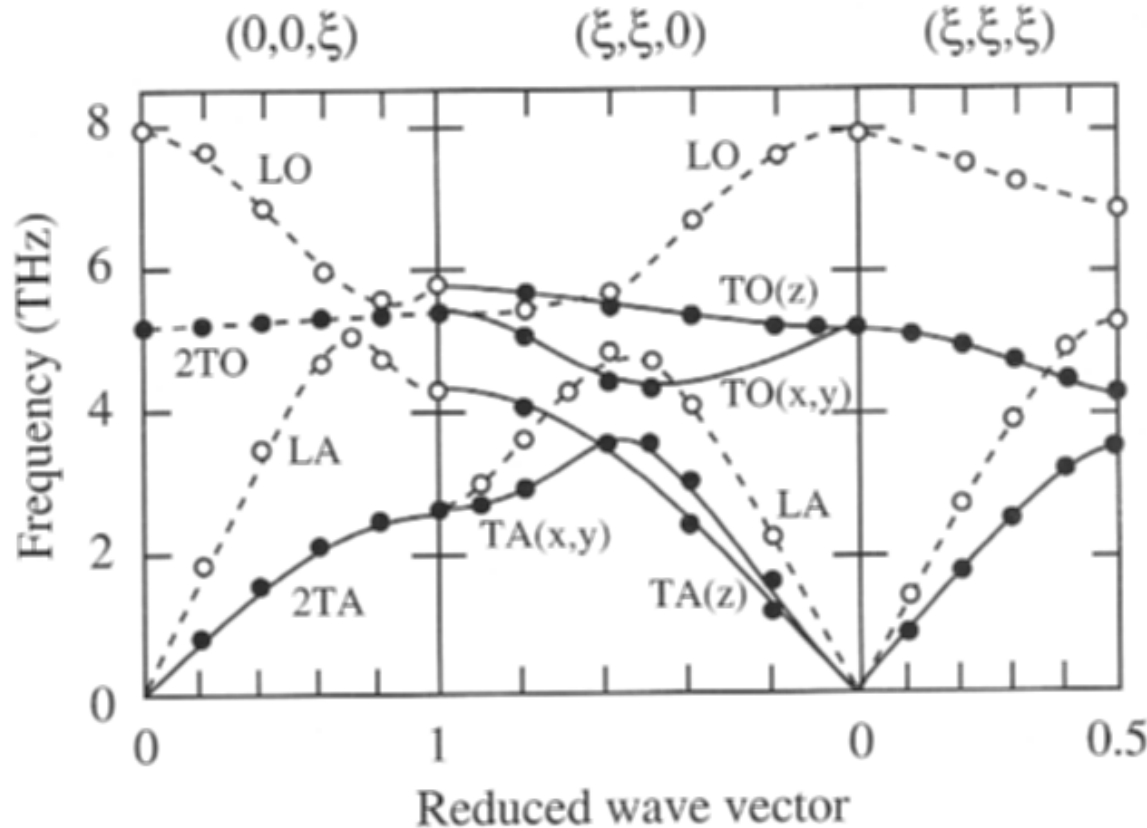
Фононы в кристалле неона

- 2 типа мод:
 - продольные (L): смещение $\parallel \mathbf{q}$
 - поперечные (T): смещение $\perp \mathbf{q}$
 - типично $\omega_L > \omega_T$
 - типично: T-моды вырождены вдоль направлений высокой симметрии (но не $\xi\xi 0$)
- Замечание
 - 1D модель не описывает дисперсию L мод вдоль $\xi\xi 0$ (3D эффект)



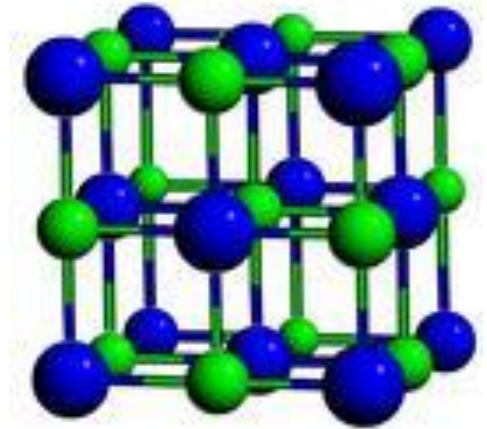
Фононы в 3D кристаллах: двухатомная решетка

- Пример NaCl, две сдвинутые по ребру ГЦК



Phys. Rev. **178** 1496, (1969)

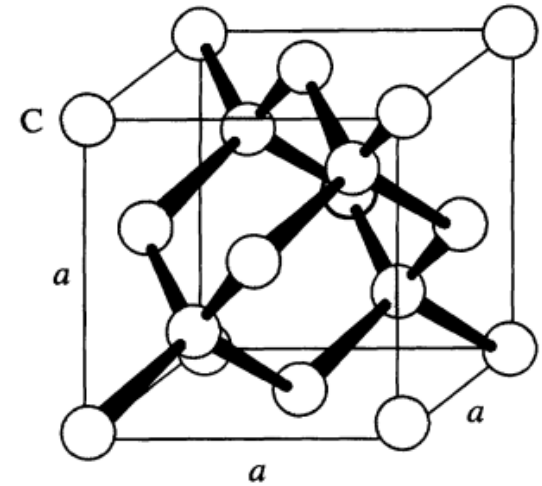
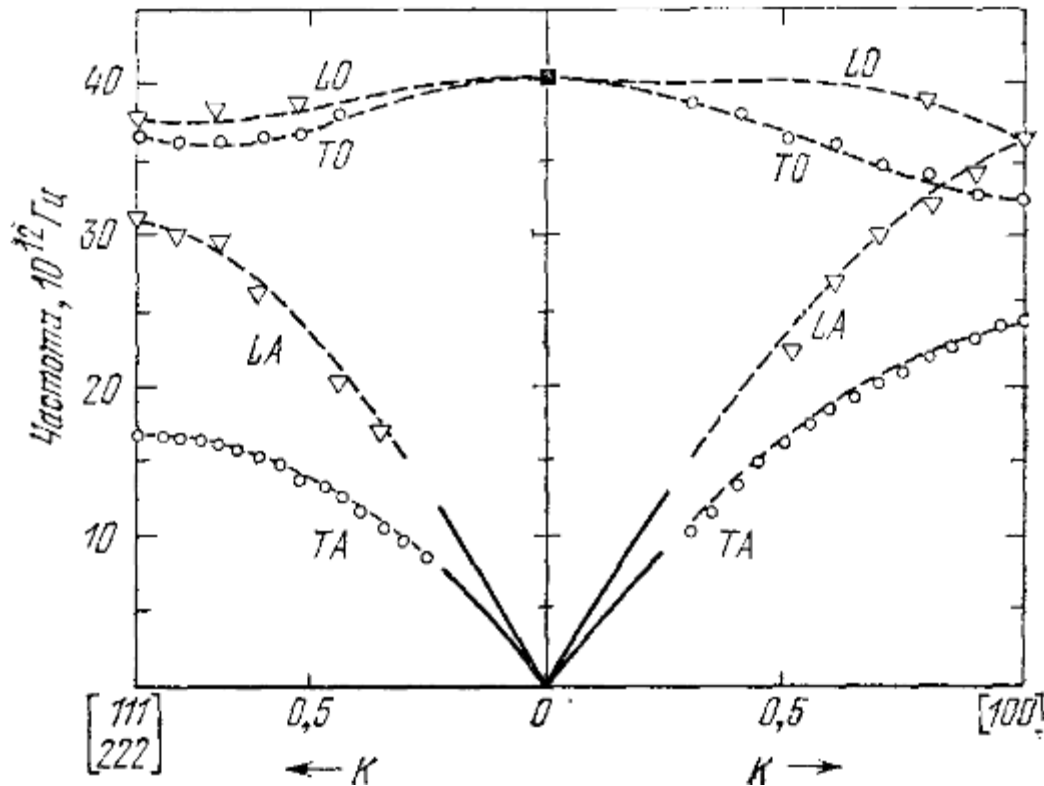
- NaCl: $f_{\max} = 8$ ТГц; Ne: $f_{\max} = 1.6$ ТГц
- ионные связи vs Ван-дер-Ваальс



- 1D модель объясняет:
 - оптические (O) и акустические (A) моды
 - дисперсию в $\xi\xi\xi$
- За пределами 1D:
 - T, L моды
 - сложная дисперсия в $\xi\xi 0$ и 00ξ

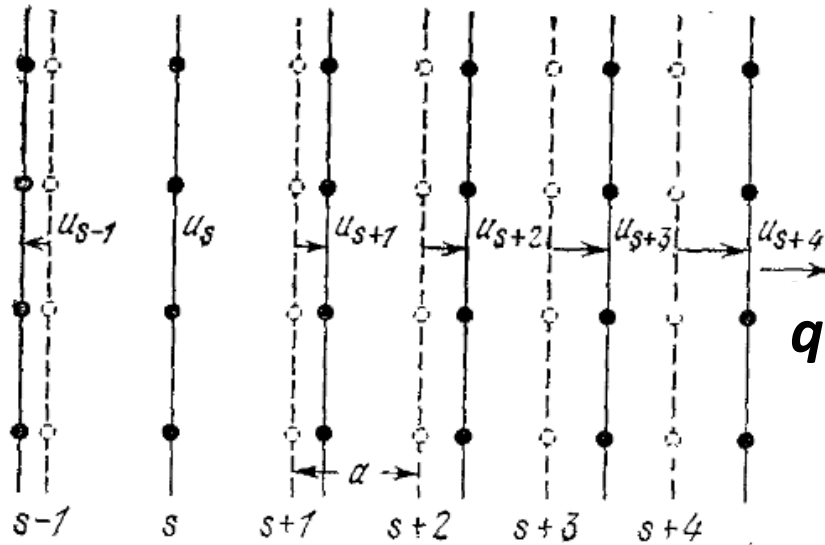
Фононы в 3D кристаллах: двухатомная решетка

- Пример алмаз: две проникающие ГЦК (или ГЦК с 2 атомами)

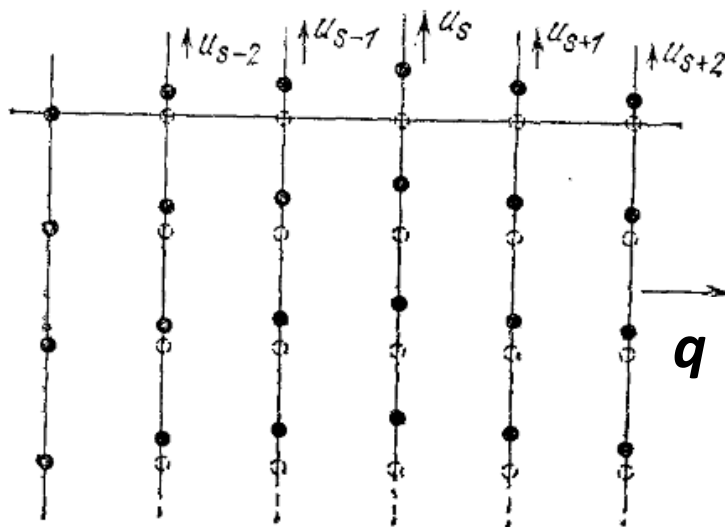


- О-моды для одинаковых атомов
 - Т-моды дважды вырождены (разные поляризации)
- Алмаз $f_{\max} = 40$ ТГц; NaCl: $f_{\max} = 8$ ТГц; Ne: $f_{\max} = 1.6$ ТГц
 - Ковалентные vs ионные связи vs Ван-дер-Ваальс

Почему частота поперечных мод ниже продольных?



Смещения в продольной (L)
моде



Смещения в поперечной (T)
моде

- Возвращающая сила или деформация связей-«пружинок»: в L-моде больше, чем в T-модe

Фононы

- 1D цепь. Одинаковые атомы.
- Понятие фонона. Квазиимпульс и законы сохранения
- 1D цепь. Различные (2) атомы
- Примеры фононов в 3D
- **Оптика фононов**
 - резонансное взаимодействие с ИК фотонами
 - поляритоны
 - неупругое рассеяние фотонов
- Ангармонизм и время жизни фононов

Взаимодействие э-м поля с фононами: «оптика фононов»

- Резонансное взаимодействие с ИК фотонами
- Поляритоны
- Неупругое рассеяние света:
 - рассеяние Мандельштамма-Бриллюэна
 - комбинационное рассеяние (рамановское)

ФОТОНЫ И ФОНОНЫ

ФОТОНЫ

- Квант э-м поля

$$E_{\text{фотон}} = \frac{hc}{\lambda} = \hbar\omega$$
$$p_{\text{фотон}} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

$\lambda \sim 1 \text{ мкм}$

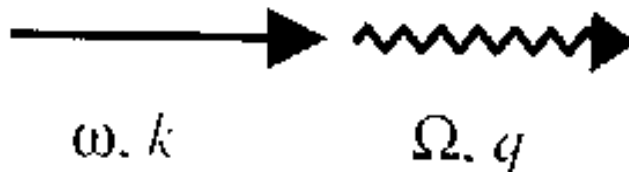
ФОНОНЫ

- Квант колебаний решетки

(акустические)

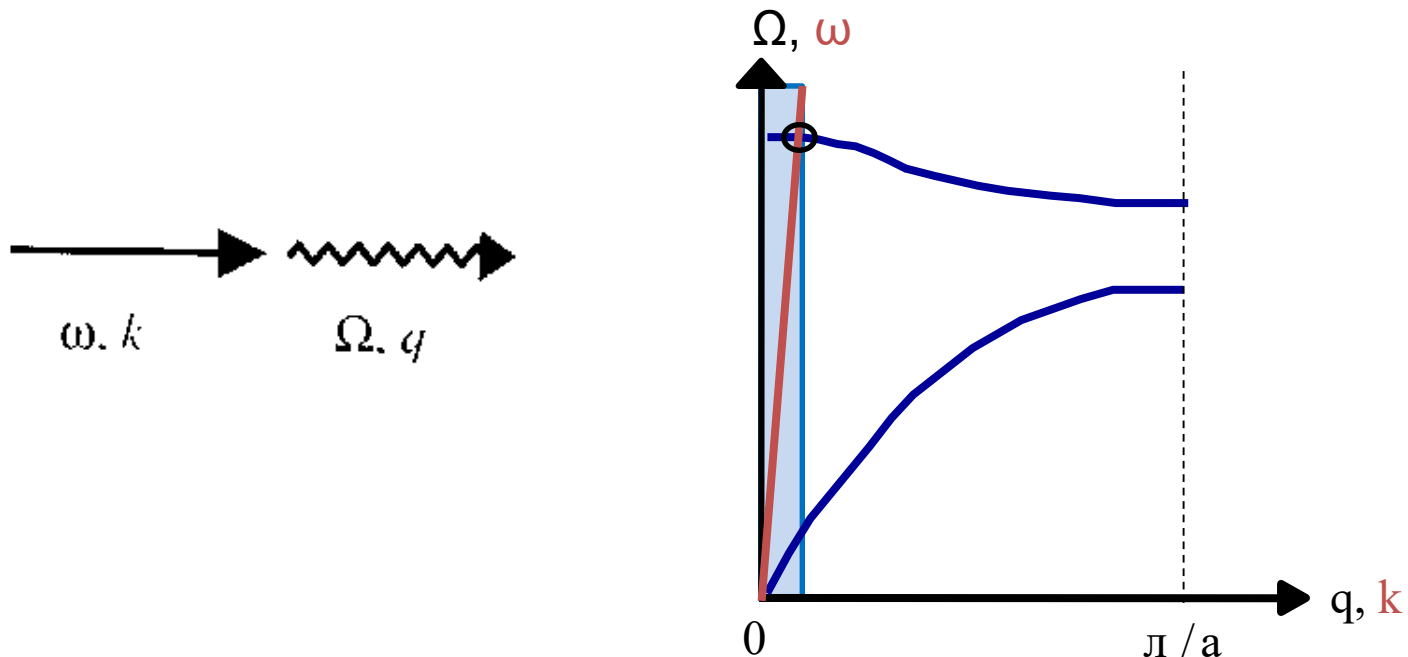
$$E_{\text{фонон}} = \frac{hs}{\lambda} = \hbar\Omega$$
$$p_{\text{фонон}} = \frac{h}{\lambda} = \hbar q$$

$\lambda \sim a_0 \sim 10^{-4} \text{ мкм} = 1 \text{ \AA}$

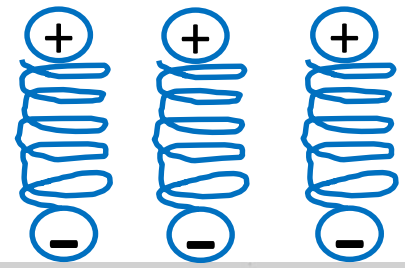


Взаимодействие э-м поля с фононами

- Частоты фононов могут лежать в ИК-диапазоне \rightarrow ИК-активные фононы (что значит активные?)
- Поглощать и испускать фотоны могут только оптические фононы (почему?)
- Взаимодействуют фононы только с $q \ll \pi/a$, $q \cong 0$



Взаимодействие э-м поля с поперечными (ТО) фононами



- Классическая осцилляторная модель
- Поперечная оптическая мода (ТО)
- Резонансные условия $\omega = \Omega$, $q = k$
- Взаимодействуют фононы только с $q \ll \pi/a$, $q \cong 0$

уравнения движения для пары ионов разноименного заряда:

$$m_+ \frac{d^2 x_+}{dt^2} = -\alpha(x_+ - x_-) + eE(t) \quad m_- \frac{d^2 x_-}{dt^2} = -\alpha(x_- - x_+) + eE(t)$$

делим на m_{\pm} и вычитаем:

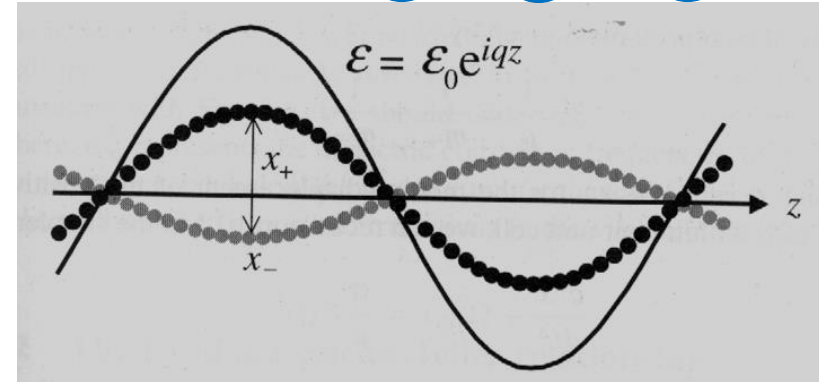
$$\frac{d^2}{dt^2}(x_+ - x_-) = -\frac{\alpha}{\mu}(x_+ - x_-) + \frac{e}{\mu}E(t),$$

$$\text{где } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_+} + \frac{1}{m_-} \quad \Omega_{TO}^2 = \frac{\alpha}{\mu}$$

поперечная мода ($q \rightarrow 0$)

обозначаем $x = x_+ - x_-$

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \Omega_{TO}^2 x = \frac{e}{\mu} E(t)$$



для поля: $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi + \frac{4\pi N e^2}{\mu} \frac{1}{(\Omega_{TO}^2 - \omega^2)}$$

N – концентрация эл.ячеек

χ – электронная восприимчивость

Фотоны и фононы: продольные э-м волны

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi + \frac{4\pi Ne^2}{\mu} \frac{1}{(\Omega_{TO}^2 - \omega^2)}$$

При $\omega \rightarrow 0$ $\varepsilon_0 \equiv \varepsilon(0) = 1 + 4\pi\chi + \frac{4\pi Ne^2}{\mu\Omega_{TO}^2}$

При $\omega \rightarrow \infty$ $\varepsilon_\infty \equiv \varepsilon(\infty) = 1 + 4\pi\chi$

Выражаем ε через ε_0 и ε_∞ :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\Omega_{TO}^2}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2}$$

Найдем ω' при которой $\varepsilon = 0$:

$$\varepsilon(\omega') = 0 = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\Omega_{TO}^2}{(\Omega_{TO}^2 - \omega'^2)}$$

получаем ω' :

$$\omega' = \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \right)^{\frac{1}{2}} \Omega_{TO}$$

Что означает $\varepsilon=0$? Ур-е Максвелла:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot (\varepsilon \vec{E}) = 0$$

Для $\varepsilon \neq 0$ и решения в виде волны:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)},$$

имеем $\vec{k} \cdot \vec{E} = 0$ *поперечные волны*

Если $\varepsilon = 0$, уравнение для $\text{div} \vec{D} = 0$ может быть удовлетворено для волн, у которых $\vec{k} \cdot \vec{E} \neq 0$, т.е. для *продольных волн*.

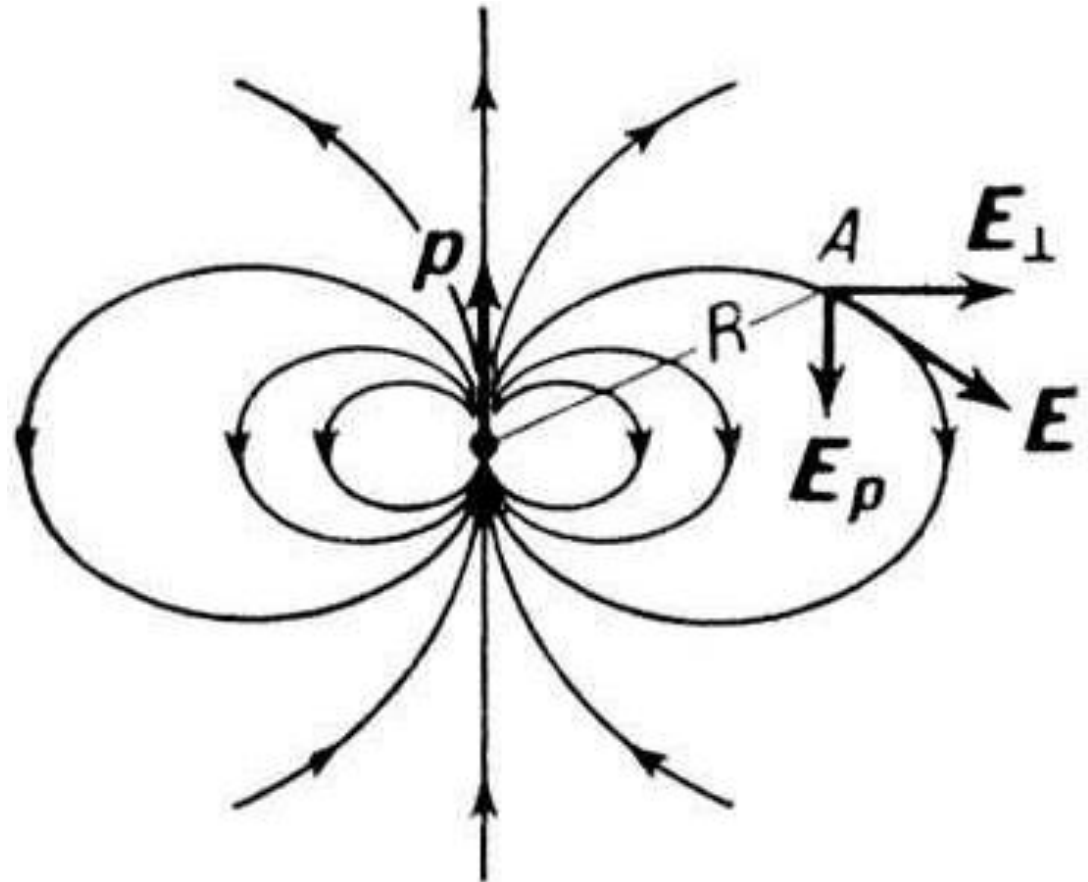
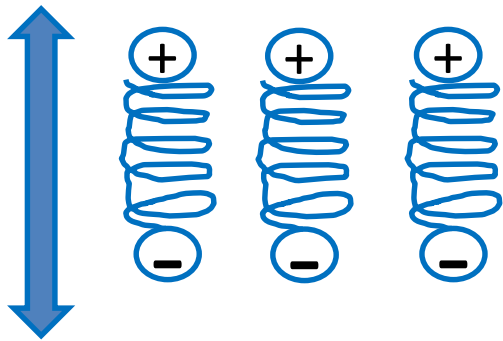
➤ В диэлектрике могут существовать продольные электромагнитные волны при $\varepsilon(\omega') = 0$.

Поэтому $\omega = \omega'$ отвечают продольным фононам (LO) $\vec{k} \parallel \vec{E}$, $\omega' \equiv \Omega_{LO}$:

$$\frac{\Omega_{LO}^2}{\Omega_{TO}^2} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}$$

соотношение Лиддена-Сакса-Теллера

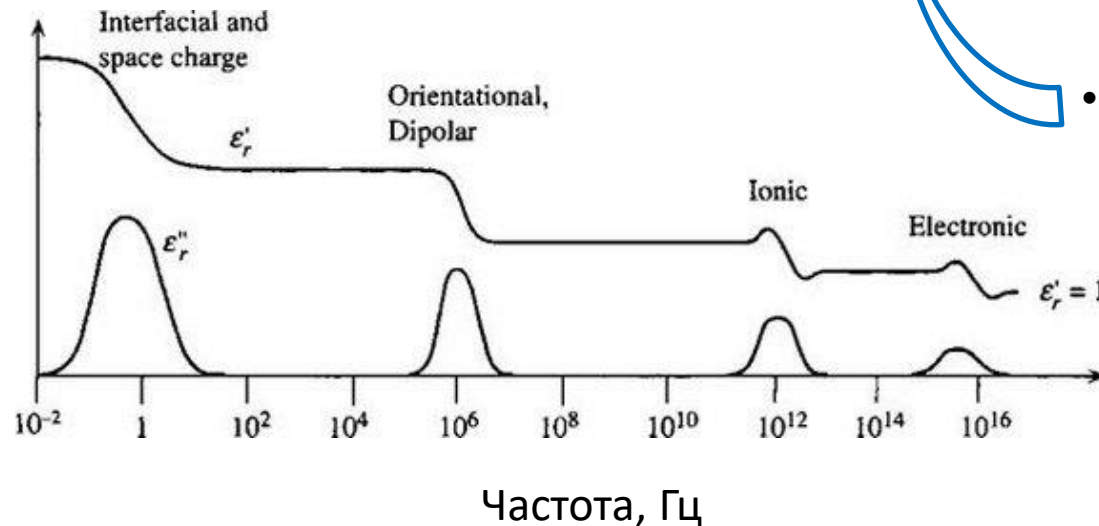
Поле диполя: в ближней зоне есть продольная компонента



Соотношение Лиддена-Сакса-Теллера: сравнение с экспериментом

$$\frac{\Omega_{LO}^2}{\Omega_{TO}^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}$$

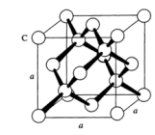
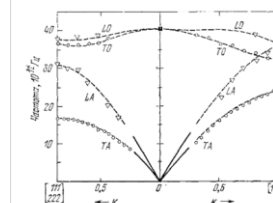
Crystal	Ω_{LO}/Ω_{TO}	$(\epsilon_{st}/\epsilon_\infty)^{1/2}$
Si	1	1
GaAs	1.07	1.08
AlAs	1.12	1.11
BN	1.24	1.26
ZnSe	1.19	1.19
MgO	1.81	1.83
AgF	1.88	1.88



- Для неполярных кристаллов (алмаз, Si, Ge) нет ИК поглощения, $\epsilon = \epsilon_\infty$

Фононы в 3D кристаллах: двухатомная решетка

- Пример алмаз: две проникающие ГЦК (или ГЦК с 2 атомами)

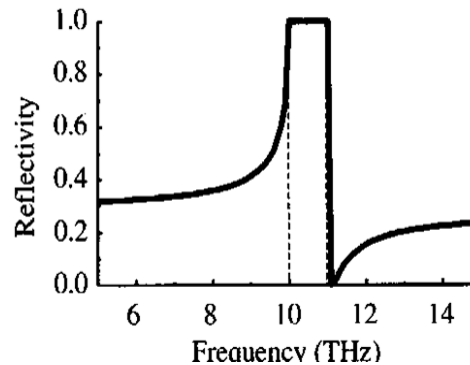
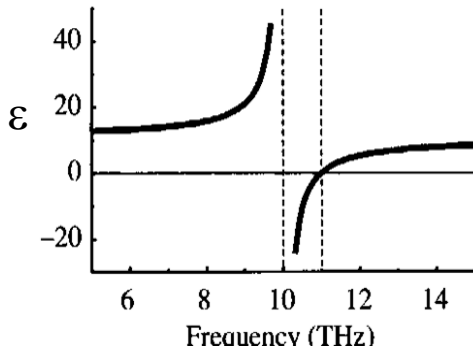


- О-моды для одинаковых атомов
- Т-моды дважды вырождены (разные поляризации)

- Алмаз $f_{max} = 40$ ТГц; NaCl: $f_{max} = 8$ ТГц; Ne: $f_{max} = 1.6$ ТГц

ИК оптика оптических фононов

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \frac{\nu_{TO}^2}{(\nu_{TO}^2 - \nu^2)}$$



Расчет при $\nu_{TO}=10$ ТГц, $\nu_{LO}=11$ ТГц, $\varepsilon_0=12.1$, $\varepsilon_{\infty}=10$

$\varepsilon < 0$ в диапазоне:

$\nu_{TO} (\varepsilon=\infty) < \nu < \nu_{LO} (\varepsilon=0)$ («запрещенная зона»)

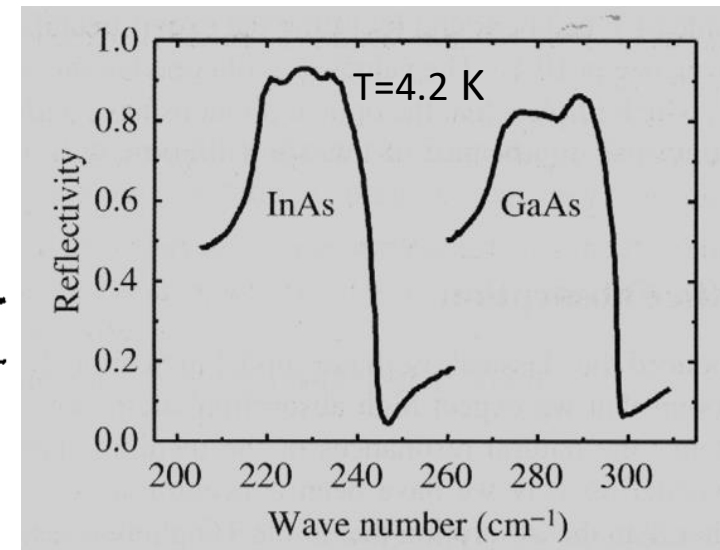
э-м волны не могут распространяться (почему?)

э-м волны отражаются:

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

Какой R в диапазоне $\nu_{TO} < \nu < \nu_{LO}$?

$30 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ ТГц}$



Почему спектр отражения отличается от расчета?

Почему для InAs полоса отражения краснее?

Параметр затухания:

$\gamma \sim 10^{11}-10^{12} \text{ Гц} \rightarrow$
время жизни LO фононов

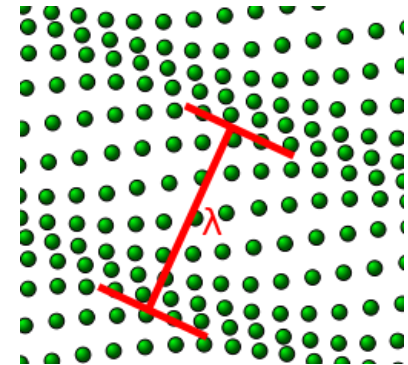
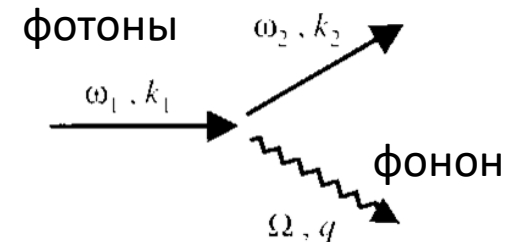
$1/\gamma \sim 1-10 \text{ пс}$

Взаимодействие э-м поля с фононами: «оптика фононов»

- Резонансное взаимодействие с ИК фотонами
- **Неупругое рассеяние света:**
 - рассеяние Мандельштамма-Бриллюена
 - комбинационное рассеяние (рамановское)
- Поляритоны

Неупругое рассеяние света

- ✓ Меняется частота света $\omega_1 \neq \omega_2$
- ✓ Может быть на различных возбуждения КС (квазичастицах): фононы, магноны, поляритоны, плазмоны и т.д.
- ✓ Выделяют два типа (по величине Ω):



- **комбинационное** (на оптических фононах)
- **Мандельштам-Брюллюэна** (на акустических фононах)

- ✓ Законы сохранения:

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_2 \pm \vec{q} \quad \omega_1 = \omega_2 \pm \Omega,$$

- ✓ Выделяют два вида

- стоксово, $\omega_2 < \omega_1$
 - антистоксово, $\omega_2 > \omega_1$
- Где рождается/уничтожается фонон?

- ✓ Соотношение интенсивностей: $\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{stokes}} = \exp(-\hbar\Omega / k_B T)$

- ✓ Максимальное изменение q : $|\vec{q}| = |\vec{k}_1 - \vec{k}_2| \quad |\vec{k}_2| \approx |\vec{k}_1| = \frac{n\omega}{c} \quad q \approx |\vec{k} - (-\vec{k})| \approx 2 \frac{n\omega}{c} \ll \pi / a$
(ср. с рентгеновским рассеянием)

Контрольные вопросы

- Что такое фонон?
- В чем отличие частицы и квазичастицы?
- Что такое квазиимпульс? Закон его сохранения.
- В чем отличие акустических и оптических фононов?
- Отличия продольных и поперечных фононов? Как объяснить разницу их частот?
- В каких кристаллах возможны оптические фононы?
- Сравните волновые вектора и частоты фононов и фотонов (для разных диапазонов частот).
- Могут ли фононы поглощать и излучать э-м излучение? Какие фононы? В каком диапазоне частот?
- Для каких кристаллов будет отличие диэлектрических проницаемостей на частотах фононов и видимого света? Каково это отличие?
- На каких частотах и для каких кристаллов может наблюдаться полоса отражения света?

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 11

Фононы (продолжение)

Взаимодействие э-м поля с фононами: «оптика фононов»

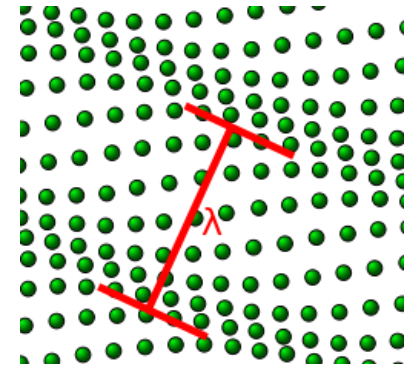
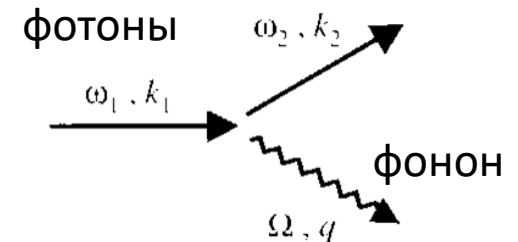
- Резонансное взаимодействие с ИК фотонами
- **Неупругое рассеяние света:**
 - рассеяние Мандельштамма-Бриллюена
 - комбинационное рассеяние (рамановское)
- Поляритоны

Взаимодействие э-м поля с фононами: «оптика фононов»

- Резонансное взаимодействие с ИК фотонами
- Неупругое рассеяние света:
 - **рассеяние Мандельштамма-Бриллюена**
 - комбинационное рассеяние (рамановское)
- Поляритоны: составные квазичастицы

Неупругое рассеяние света

- ✓ Меняется частота света $\omega_1 \neq \omega_2$
- ✓ Может быть на различных возбуждения КС (квазичастицах): фононы, магноны, поляритоны, плазмоны и т.д.
- ✓ Выделяют два типа (по величине Ω):



- **комбинационное** (на оптических фононах)
- **Мандельштам-Брюллюэна** (на акустических фононах)

- ✓ Законы сохранения:

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_2 \pm \vec{q} \quad \omega_1 = \omega_2 \pm \Omega,$$

- ✓ Выделяют два вида

- стоксово, $\omega_2 < \omega_1$
 - антистоксово, $\omega_2 > \omega_1$
- Где рождается/уничтожается фонон?

- ✓ Соотношение интенсивностей: $\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{stokes}} = \exp(-\hbar\Omega / k_B T)$

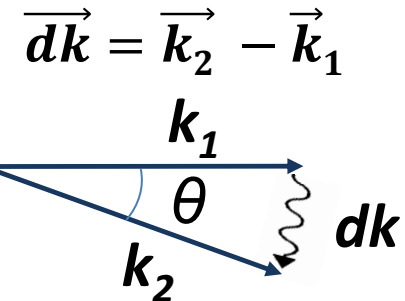
- ✓ Максимальное изменение q : $|\vec{q}| = |\vec{k}_1 - \vec{k}_2| \quad |\vec{k}_2| \approx |\vec{k}_1| = \frac{n\omega}{c} \quad q \approx |\vec{k} - (-\vec{k})| \approx 2 \frac{n\omega}{c} \ll \pi/a$
(ср. с рентгеновским рассеянием)

Рассеяние Мандельштам-Бриллюэна

- ✓ Изменение частоты при рассеянии $\delta\omega = s \, dk$: s – скорость звука

$$\delta\omega = s \frac{2n\omega}{c} \sin \frac{\theta}{2}$$

Вектор рассеяния:



- ✓ Можно измерить скорость звука

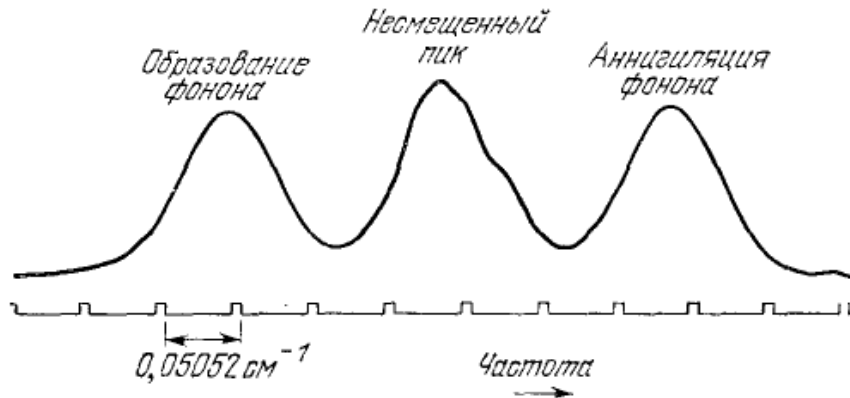


Рис. 5.4. Спектральная кривая световой волны с $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, рассеянной под прямым углом в воде при комнатной температуре [8]. Несмещенный центральный пик в районе частоты излучения лазера обусловлен главным образом тиндалевским рассеянием на мельчайших частицах, находящихся во взвешенном состоянии в воде. Ширина линии обусловлена шириной щели спектрографа. Спектр был снят с помощью регистрирующего прибора за 5 минут. Частота фонона, определенная из этой спектральной кривой, равнялась $(4,33 \pm 0,02) \cdot 10^9 \text{ Гц}$. Скорость рассчитывалась из соотношения (5.11) и равнялась $(1,457 \pm 0,010) \cdot 10^5 \text{ см/сек}$.

Взаимодействие э-м поля с фононами: «оптика фононов»

- Резонансное взаимодействие с ИК фотонами
- Неупругое рассеяние света:
 - рассеяние Мандельштамма-Бриллюена
 - комбинационное рассеяние (рамановское)
- **Поляритоны: составные квазичастицы**

Поляритоны (фононные)

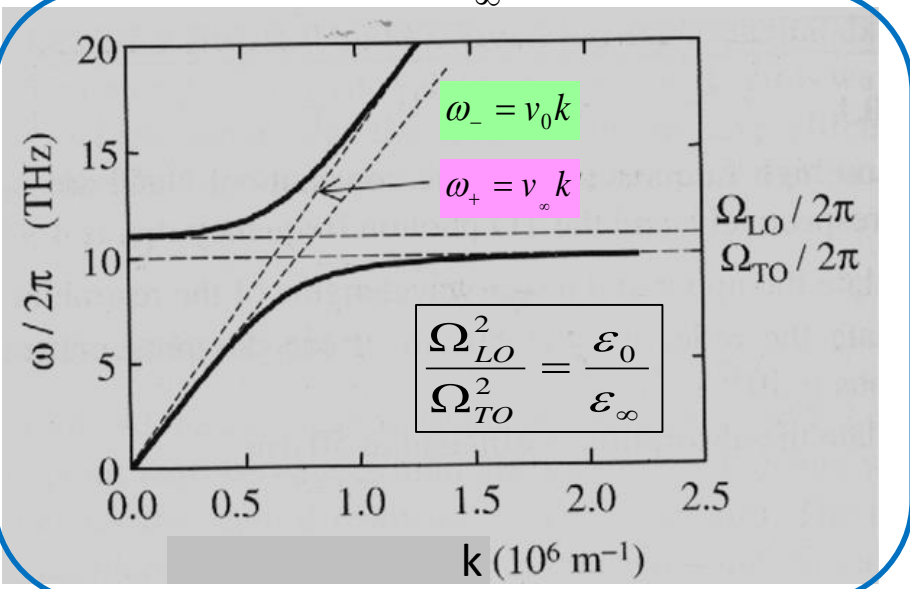
Найдем частоты возбуждений фотонов, связанных с фононами

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \frac{\Omega_{TO}^2}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2}$$

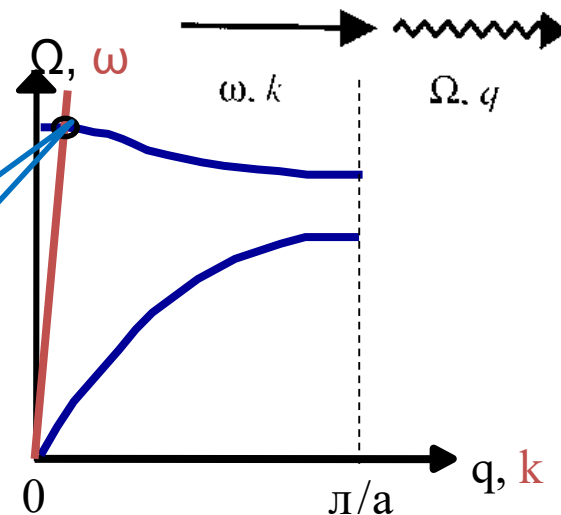
Дисперсионное уравнение для фотонов:

$$c^2 k^2 = \omega^2 \varepsilon(\omega, k)$$

Решение:
$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2\varepsilon_{\infty}} \{ \varepsilon_0 \Omega_{TO}^2 + c^2 k^2 \pm \sqrt{(\varepsilon_0 \Omega_{TO}^2 + c^2 k^2)^2 - 4\Omega_{TO}^2 c^2 k^2 \varepsilon_{\infty}} \}$$



дисперсия поляритона для $v_{TO} = 10$ ТГц, $\varepsilon_0 = 12.1$ и $\varepsilon_{\infty} = 10$



Связанные фотон-фононные волны = поляритоны (от «поляризация»)

Дисперсия поляритонов:

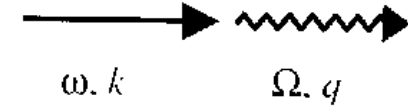
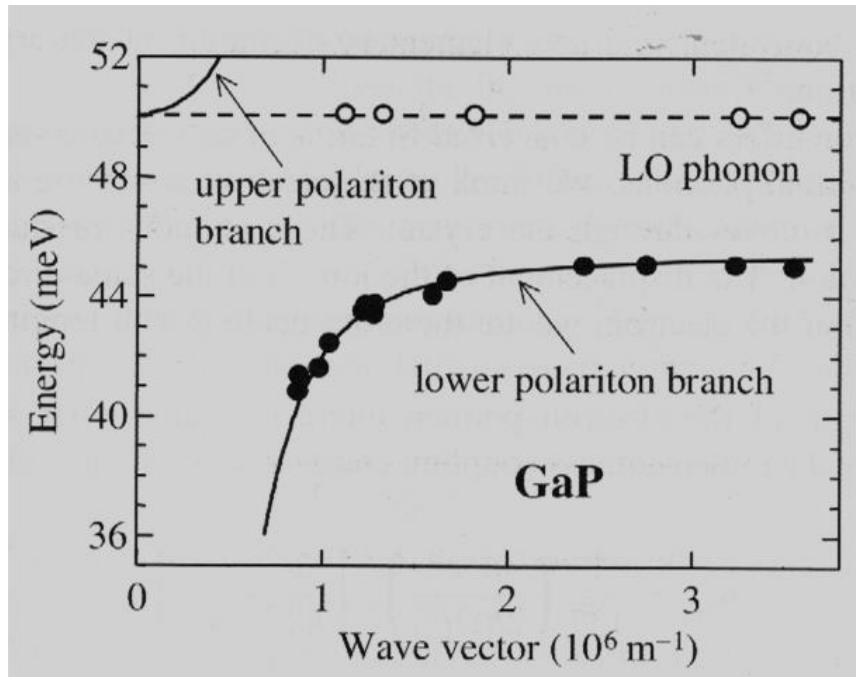
$k \rightarrow 0$ $\omega_+ \rightarrow \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty}}} \Omega_{TO} = \Omega_{LO}$ $\omega_- \rightarrow v_0 q = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_0}} k$
«фононная ветвь»

$k \rightarrow \infty$ $\omega_+ \rightarrow v_{\infty} k = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_{\infty}}} k$ $\omega_- \rightarrow \Omega_{TO}$
«фотонная ветвь»

✓ **Правило «антипересечения»**

Фононные поляритоны: сравнение с экспериментом

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2\varepsilon_{\infty}} \{ \varepsilon_0 \Omega_{TO}^2 + c^2 k^2 \pm \sqrt{(\varepsilon_0 \Omega_{TO}^2 + c^2 k^2)^2 - 4\Omega_{TO}^2 c^2 k^2 \varepsilon_{\infty}} \}$$

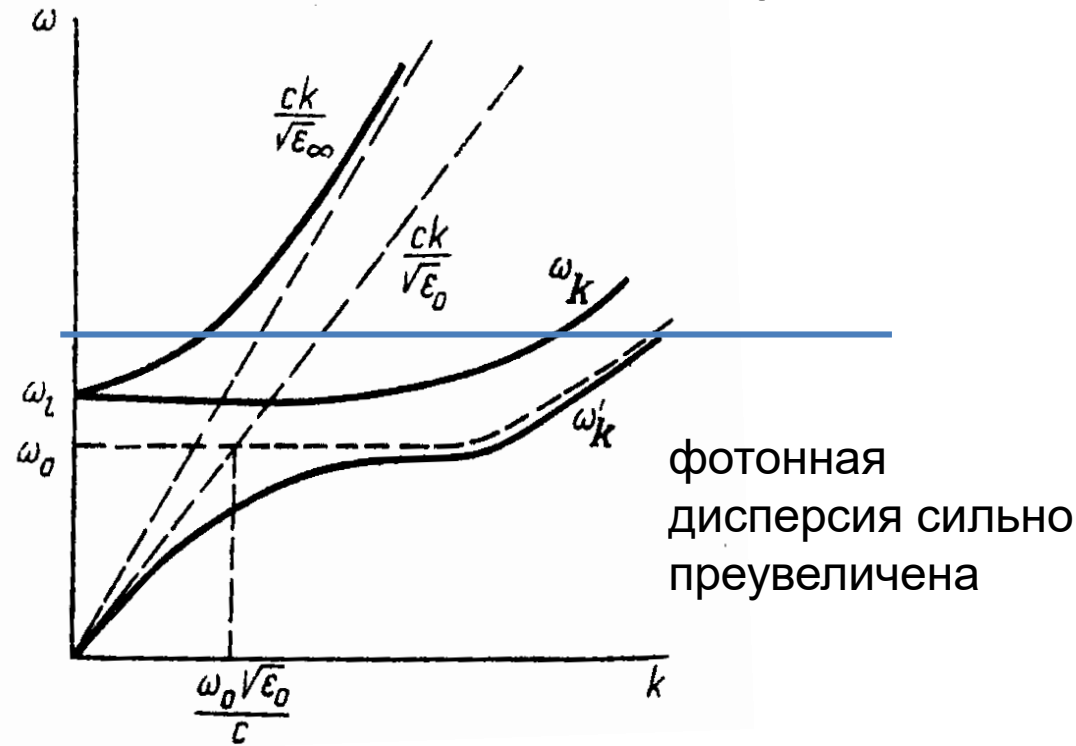


Точки - данные спектроскопии КР.
Линии – расчет для
 $h\nu_{TO} = 45.5 \text{ meV}$, $\varepsilon_{\infty} = 9.1$ и $\varepsilon_0 \rightarrow 11.0$

Замечания

- Следили за одним LO фононом (их в 3D больше 1, расщепление)
- Пренебрегали дисперсией фононов (загибы при больших k)

Поляритонные волны при учете пространственной дисперсии



- Учет фононной дисперсии $\omega(k)$
- На одной частоте может существовать более одной волны в среде (3 на рис.)
- Как получить формулы Френеля?
- Проблема дополнительных граничных условий

Типы поляритонов

- Фононные
- Экситонные
- Поверхностные (плазмонные)

Фононы

- 1D цепь. Одинаковые атомы.
- Понятие фонона. Квазиимпульс и законы сохранения
- 1D цепь. Различные (2) атомы
- Примеры фононов в 3D
- Оптика фононов
 - резонансное взаимодействие с ИК фотонами
 - поляритоны
 - неупругое рассеяние фотонов
- **Ангармонизм и время жизни фононов**

Время жизни фононов и ангармонизм

- Модель гармонического осциллятора (невзаимодействующих частиц, идеальный газ) для фононов – приближение
- Эксперимент показывает, что времена жизни фононов 1-10 пс. Какие эксп-ты?

ИК отражение (уширение)

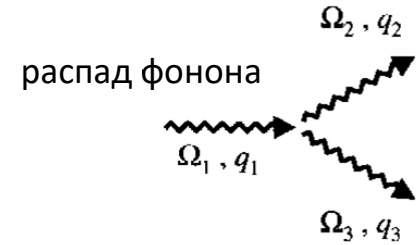
КР (уширение)

КР с временным разрешением

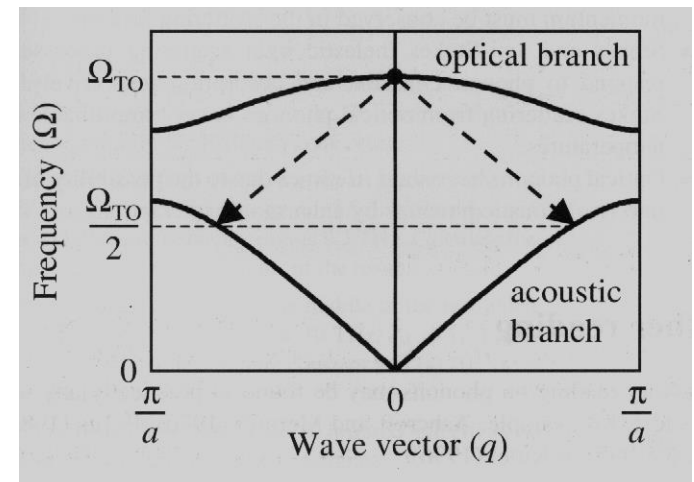
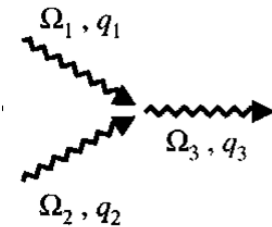
- Причина малых времен жизни – ангармонизм. Потенциальная энергия как функция смещения атомов x из положения равновесия:

$$U(x) = C_2 x^2 + C_3 x^3 + C_4 x^4 + \dots$$

- Член x^3 позволяет учесть взаимодействие рассеяние фононов (3 фонона)
- Должны быть выполнены законы сохранения энергии и (квазиимпульса).



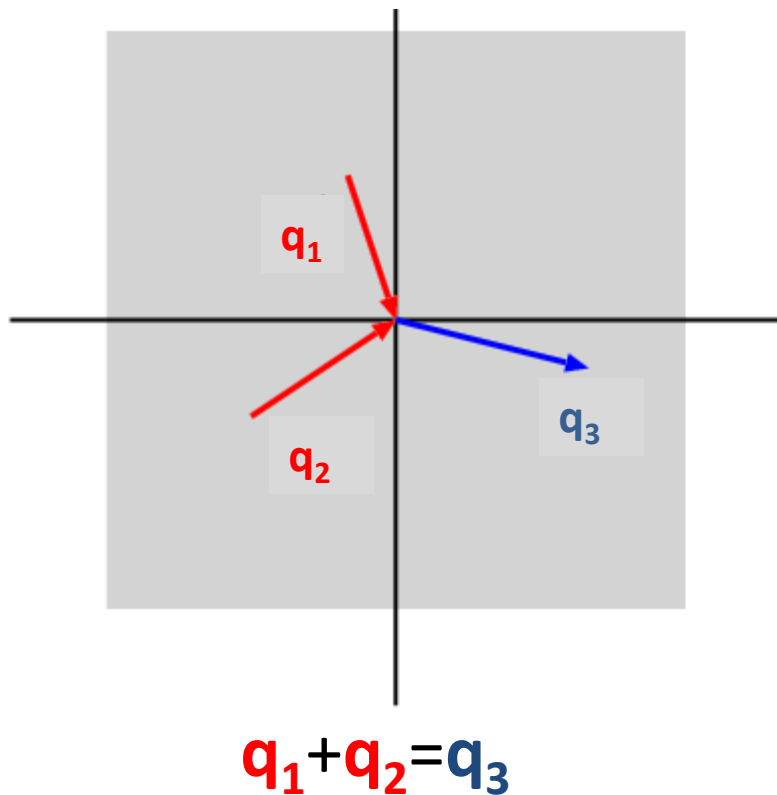
слияние фононов



Пример распада оптического фонона

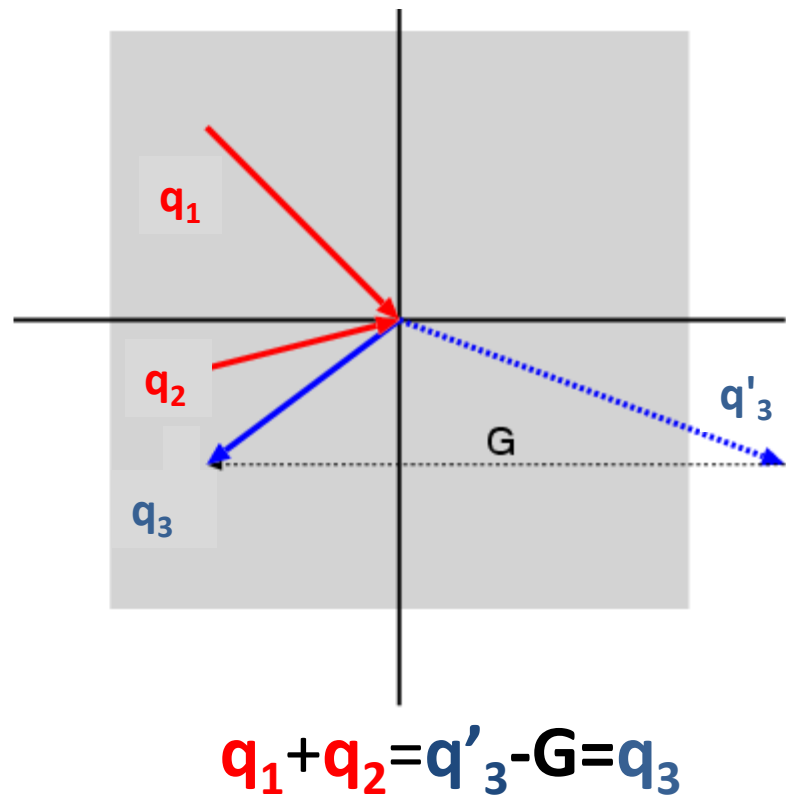
Закон сохранения (квази)импульса при рассеянии фононов

«нормальный» процесс



← 1-я ЗБ →

«процесс переброса»



← 1-я ЗБ →

Фононы: основные понятия и темы

- 1D цепь. Одинаковые атомы.
- Понятие фонона. Квазиимпульс и законы сохранения
- 1D цепь. Различные (2) атомы
- Примеры фононов в 3D
- Оптика фононов
- Ангармонизм и время жизни фононов

Контрольные вопросы по разделу Фононы

- Что такое фонон?
- В чем отличие частицы и квазичастицы?
- Что такое квазиимпульс? Закон его сохранения.
- В чем отличие акустических и оптических фононов?
- Отличия продольных и поперечных фононов? Как объяснить разницу их частот?
- В каких кристаллах возможны оптические фононы?
- Сравните волновые вектора и частоты фононов и фотонов (для разных диапазонов частот).
- Могут ли фононы поглощать и излучать э-м излучение? Какие фононы? В каком диапазоне частот?
- Для каких кристаллов будет отличие диэлектрических проницаемостей на частотах фононов и видимого света? Каково это отличие?
- На каких частотах и для каких кристаллов может наблюдаться полоса отражения света?
- Что такое поляритон?
- Следствия ангармонизма фононов.
- Какие вы знаете эффекты неупругого рассеяния света на фононах?

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 12

Тепловые свойства

- теплоемкость
- теплопроводность

Теплоемкость

- Эксперимент. Закон Дюлонга и Пти
- Расчет теплоемкости
- Плотность состояний. Фононы 1D и 3D
- Модель Дебая

Удельная молярная теплоемкость твердых тел

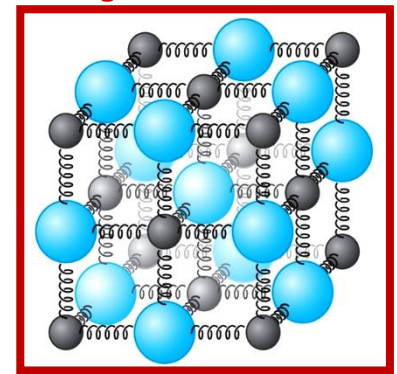
Copper	24.5	Aluminum	24.4
Silver	25.5	Tin (white)	26.4
Lead	26.4	Sulfur (rhombic)	22.4
Zinc	25.4	Carbon (diamond)	6.1

* "American Institute of Physics Handbook," 2d ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1963, p. 4–48.

$$c_p \approx 25 \text{ Дж/моль/К} \approx 6 \text{ кал/моль/К}$$

при $T = 298 \text{ К}$

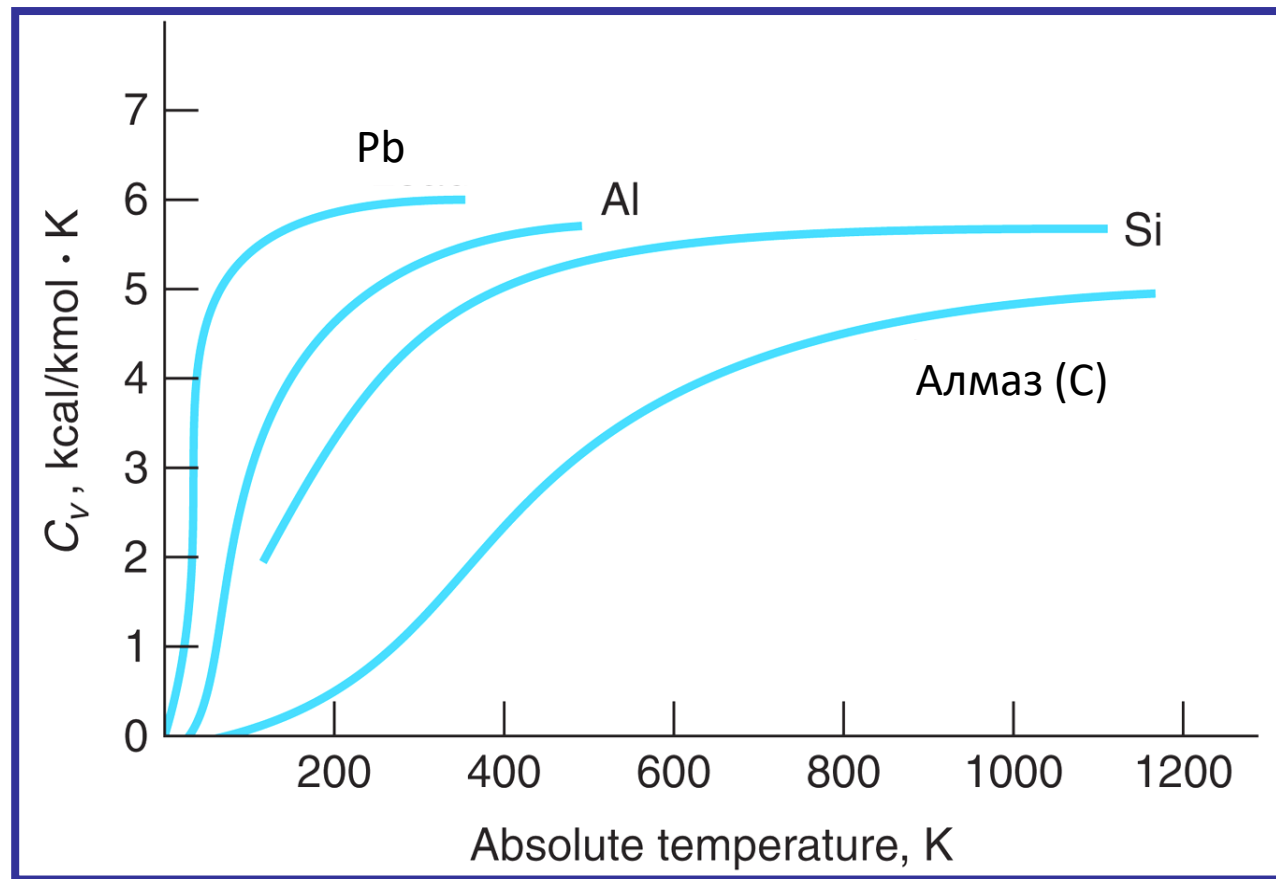
Алмаз?



- Закон Дюлонга и Пти (1819 г): $c_v = 3R = 3k_B N_A = 25.2 \text{ Дж/моль/К}$

Молярная теплоемкость твердых тел как функция T : эксперимент

- Закон Дюлонга и Пти работает только для высоких температур



Теплоемкость

- Эксперимент. Закон Дюлонга и Пти
- **Расчет теплоемкости**
- Плотность состояний. Фононы 1D и 3D
- Модель Дебая

Что нужно для расчета теплоемкости? (диэлектрики)

- Носитель тепловой энергии – фононы
 - нужно знать - сколько энергии в каждой моде
 - нужно знать - сколько фононных мод
 - нужно суммировать тепловую энергию во всем модам
 - теплоемкость = производная тепловой энергии по T
- Энергия в нормальной моде (фононе):
 - каждая мода $E = \hbar \omega (n + \frac{1}{2})$, n - число фононов в моде (число заполнения)
 - в равновесии с термостатом, вероятность иметь моду с n фононами $P_n = \exp(-n \hbar \omega / k_B T)$
 - пренебрегаем нулевыми колебаниями $n=0$, $E = \hbar \omega / 2$, (не относятся к тепловой энергии)

Средняя энергия нормальной моды

- Рассчитаем среднюю энергию в нормальной моде i , усредняем по всем n ($0 \dots \infty$):

$$E_i = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega_i \exp(-n\hbar\omega_i / k_B T)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\hbar\omega_i / k_B T)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega_i \exp(-n\hbar\omega_i \beta)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\hbar\omega_i \beta)} \quad \text{где } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

знаменатель - геометрическая прогрессия с $\exp(-\hbar\omega_i \beta)$: *числитель* = $-\frac{\partial}{\partial \beta}$ *знаменателя* :

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\hbar\omega_i \beta) = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega_i \beta)}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega_i \exp(-n\hbar\omega_i \beta) =$$

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\hbar\omega_i \beta) \right] = \frac{\hbar\omega_i \exp(-\hbar\omega_i \beta)}{[1 - \exp(-\hbar\omega_i \beta)]^2}$$

Тогда средняя энергия в моде ω_i :

$$E_i = \frac{\hbar\omega_i \exp(-\hbar\omega_i \beta)}{1 - \exp(-\hbar\omega_i \beta)} = \frac{\hbar\omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) - 1}$$

Похоже на:

- формулу Планка (средняя энергия на осц-р поля)
- распределение Бозе

Что нужно для расчета теплоемкости? (диэлектрики)

- Носитель тепловой энергии – фононы
 - нужно знать - сколько энергии в каждой моде
 - нужно знать - сколько фононных мод
 - нужно суммировать тепловую энергию во всем модам
 - **теплоемкость = производная тепловой энергии по T**

Теплоемкость при высоких T

- Высокотемпературный предел ($\hbar\omega/k_B T \ll 1$)

$$E_i = \frac{\hbar\omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) - 1} \approx \frac{\hbar\omega_i}{1 + \frac{\hbar\omega_i}{k_B T} - 1} = k_B T$$

- Нет «квантованности»
- ср. с идеальным газом
- Сколько фононных мод?
 - Для 3D кристалла из $N \gg 1$ атомов, $3N$ координат для описания фонона, $3N$ нормальных мод
- Термоэнергия всего кристалла $3Nk_B T$, теплоемкость $= 3Nk_B$; если 1 моль $N=N_A$, то $= 3R$
- ✓ Закон Дюлонга и Пти: молярная теплоемкость = const

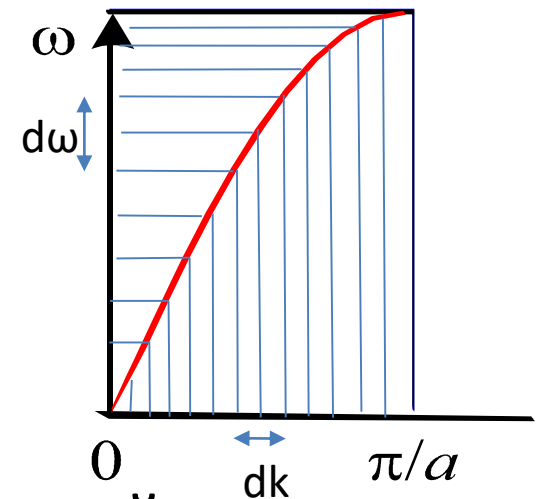
Модель теплоемкости Дебая: низкие и средние температуры

- E_i зависит от $\hbar\omega_i$, надо суммировать по всем модам

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar\omega_i}{\exp(\hbar\omega_i/k_B T) - 1}$$

- Сумму в интеграл:

$$E_{total} = \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} g(\omega) d\omega$$



- здесь $g(\omega) = dN/d\omega$ – «плотность состояний»,
 $g(\omega)\delta\omega$ дает число фононных состояний δN с энергиями между ω и $\omega + \delta\omega$

Теплоемкость

- Эксперимент. Закон Дюлонга и Пти
- Расчет теплоемкости
- **Плотность состояний. Фононы 1D и 3D**
- Модель Дебая

Плотность состояний (density of states, DOS)

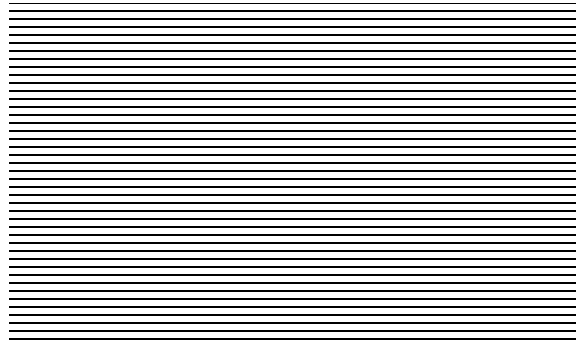
- Уровни энергии при взаимодействии N квантовых объектов (атомов, молекул и т.д.) расщепляются



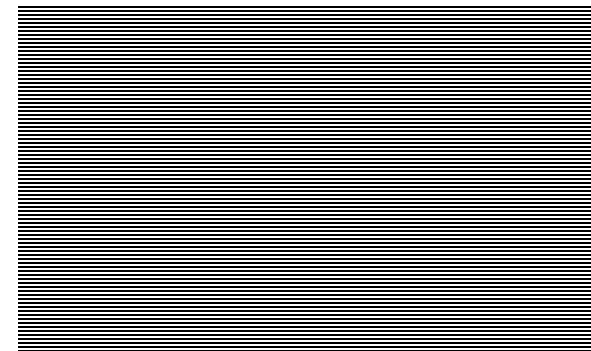
Интервалы между уровнями энергий $\hbar\omega$



“Малое” N



$N \gg 1$



$N < \infty$
квазиконтинуум

- Плотность состояний $g(\omega)$: $g(\omega)d\omega$ - число состояний между ω и $d\omega$
- $g(\omega)$ важна для расчетов вероятности переходов (золотое правило Ферми)

Плотность состояний: 1D фононы

- ранее считали цепь с 1D фононами бесконечной
- граничные условия:
 - закрепленные (отражающие) границы
 - (периодические)
- волновой вектор обозначим k

число состояний dn на dk : $dn = g(k)dk = \frac{L}{\pi} dk$

плотность состояний: $g(k) = g = \frac{L}{\pi}$

Т.к. $\omega = \omega(k)$, найдем $g(k)$ как функцию ω : $dn = g(k)dk = g(\omega)d\omega$

$$g(\omega) = g(k) \frac{dk}{d\omega}$$

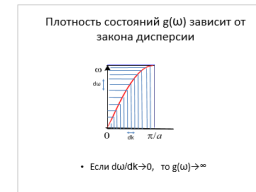
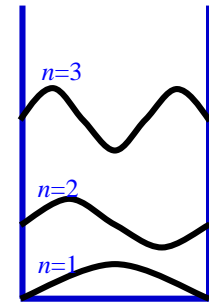
Рассмотрим 1D фононы (1 атомная цепь)
с N элементарными ячейками ($L = Na$):

$$g(\omega) = g(k) \frac{dk}{d\omega} = \frac{L}{\pi a} \sqrt{\frac{m}{\alpha}} \frac{1}{\cos(ka/2)} = \frac{N}{\pi} \frac{2}{\sqrt{4\alpha/m - 4\alpha/m \sin^2(ka/2)}} = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}$$

Закрепленные границы

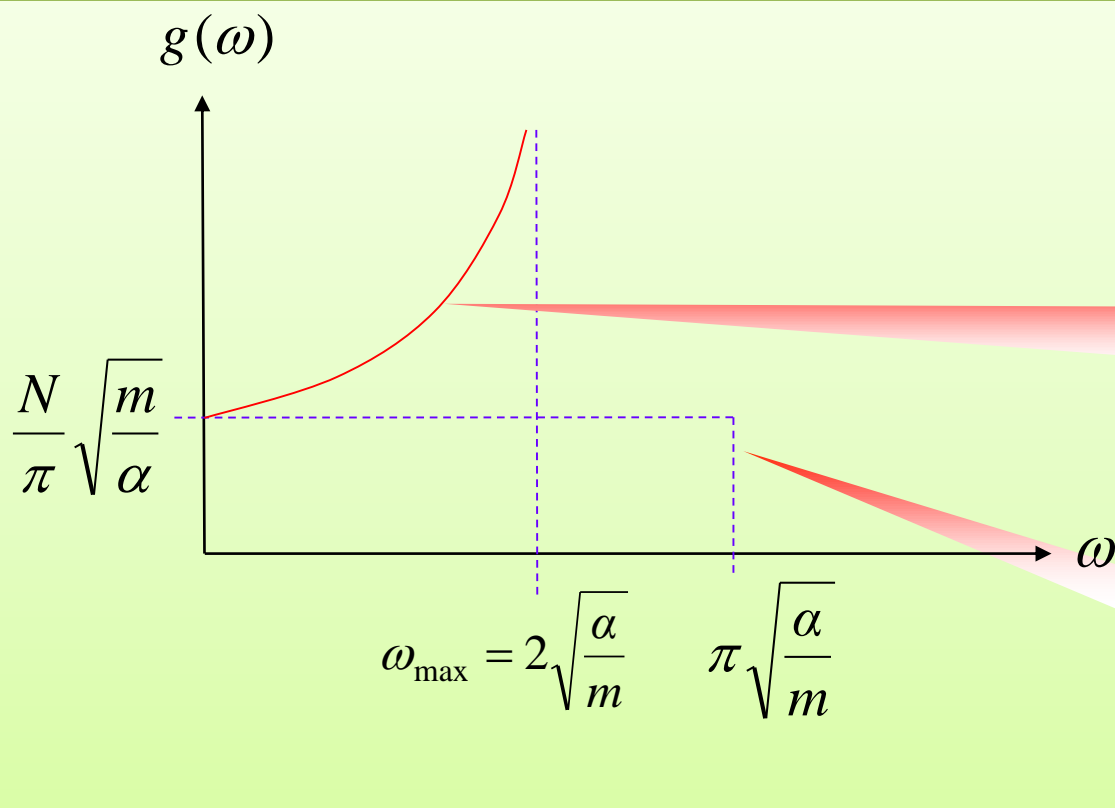
$$\lambda_n = \frac{2L}{n}, \lambda_1 = 2L$$

$$k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{\pi n}{L}$$



$$\omega(k) = \sqrt{\frac{4\alpha}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

$$\frac{d\omega}{dk} = a \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right)$$



$$g(\omega) = \frac{2N}{\pi} \left(\omega_{\max}^2 - \omega^2 \right)^{-1/2}$$

Рассчитанная плотность состояний

Постоянная плотность состояний

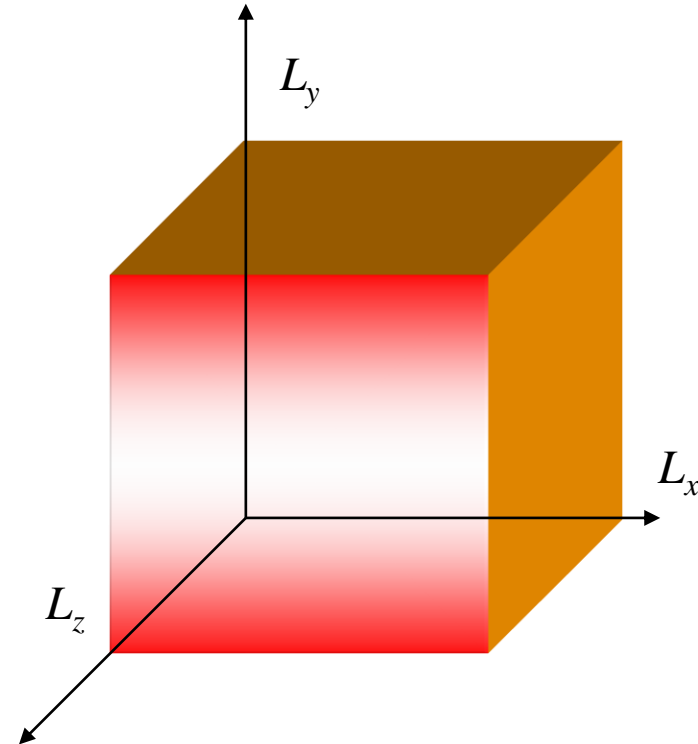
- Плотность состояний для 1D $\rightarrow \infty$ при $\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}}$, т.к. групповая скорость $d\omega/dk \rightarrow 0$
- Плотность состояний $\rightarrow \text{const}$, при $\omega \rightarrow 0$
- Число состояний $= N$

Плотность состояний в 3D

- Рассчитаем $g(\omega)$, считая кристалл 3D прямоугольным «ящиком» со сторонами L_x , L_y , L_z . Используем ГУ: закрепленные (отражающие) границы.
- В каждом измерении «ящика» должно укладываться целое число полуволн (удовлетворяем ГУ), т.е. $L_x = n\lambda/2$ and $k = n\pi/L_x$. Тогда волновой вектор фонона:

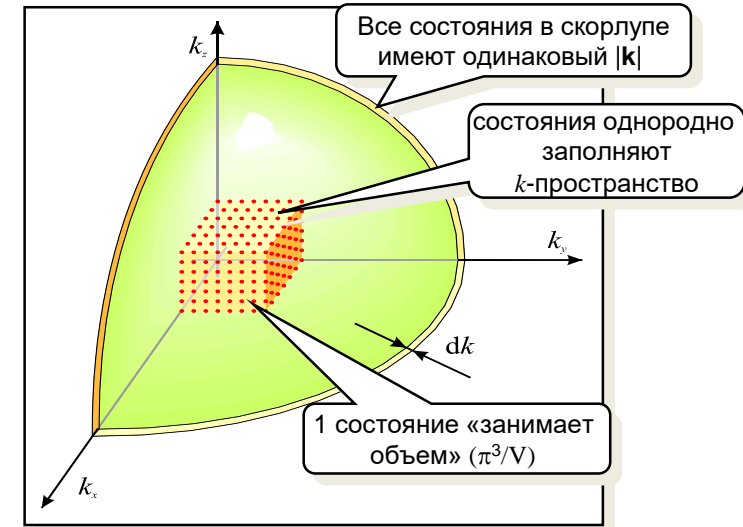
$$\mathbf{k} = \left(\frac{\pi n_x}{L_x}, \frac{\pi n_y}{L_y}, \frac{\pi n_z}{L_z} \right)$$

- Объем на 1 состояние в k -пространстве $\pi^3/(L_x L_y L_z) = \pi^3/V$, где V – объем «ящика»



Плотность состояний: 3D акустические фононы

- Найдем $g(k)dk$ – число состояний, δN , которые имеют волновой вектор между k и $k + \delta k$. Эти состояния лежат в положительном октанте в сферической «скорлупе» - оболочке радиуса k и толщиной δk . (ГУ закрепленные границы: стоячие волны)
- Для каждой фононной моды имеем 2 поперечные моды и 1 продольную, т.е. 3 моды на точку в \mathbf{k} -пространстве



$$\delta n = g(k)\delta k = 3 \cdot \frac{4\pi k^2}{8} \delta k \Big/ \left(\frac{\pi^3}{V} \right) \Rightarrow g(k) = 3V k^2 / 2\pi^2$$

поскольку $\delta n = g(k)\delta k = g(\omega)\delta\omega$, $g(\omega) = g(k)dk/d\omega$

для звуковой волны $k = \omega/s \Rightarrow dk/d\omega = 1/s$ и $g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 s^3}$

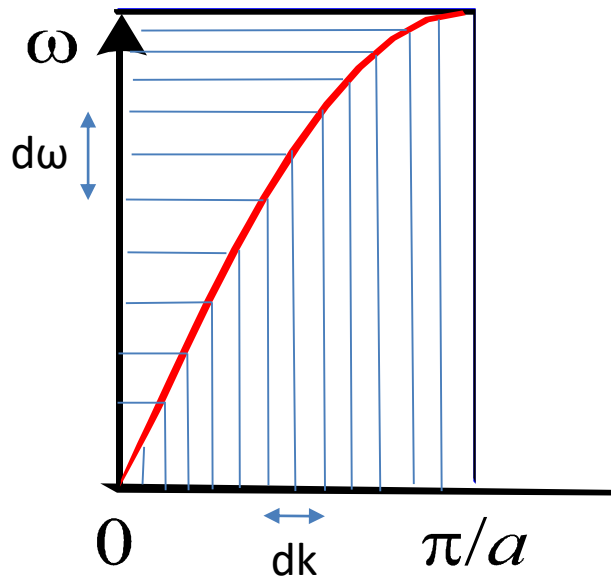
Замечание

Звук продольный v_L (1 волна) и поперечный v_T (2 волны), поэтому под s надо понимать

$$\frac{1}{s^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right)$$

Плотность состояний $g(\omega)$ зависит:

- закона дисперсии
- размерности системы



для звуковой волны 3D $k = \omega/s \Rightarrow dk/d\omega = 1/s$

$$g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 s^3}$$

- Если $d\omega/dk \rightarrow 0$, то $g(\omega) \rightarrow \infty$

Домашнее задание

- Посчитать плотность состояний для 1D фононов (акустическая ветвь) для периодических граничных условий

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 13

Свободный электронный газ

Свободный электронный газ

- Модель. Энергия Ферми
- Распределение Ферми-Дирака.
- Электронный вклад в тепловые свойства металлов
- Электрическая проводимость и сопротивление

Свободный электронный газ (Ферми-газ)

— Успехи модели Ферми-газа:

- теплоемкость электронного газа
- электро- и теплопроводность металлов

— Ограничения модели Ферми-газа. Не объясняет:

- эффект Холла – свидетельство проводимости положительно заряженными частицами
- Разницу между проводниками, полупроводниками и изоляторами

Предположения модели свободного электронного газа

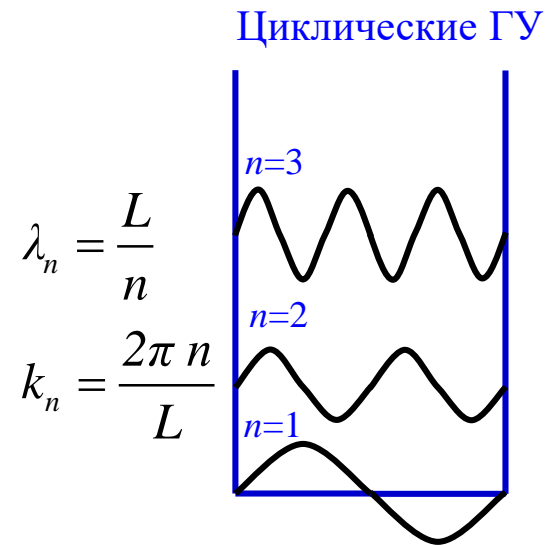
- Все «валентные» электроны могут свободно двигаться
 - атомная структура состоит из заполненных «оболочек» (атомов) + слабо связанные «валентные» электроны (отвечают за химсвязь)
 - например, Na, Mg, Al имеют соответственно 1, 2, 3 электрона на атом

- Заряд положительных ионов считают однородно «размазанным»

- Электрон-электронное отталкивание игнорируется (одноэлектронная модель)
 - электроны рассматриваются как независимые частицы

- Циклические граничные условия

- атом $N+1^{\text{th}}$ эквивалентен атому $N=1$
- решения ур. Шредингера – бегущие волны



Какие состояния занимают электроны?

- Используем циклические граничные условия, т.к. хотим рассмотреть электроны как бегущие волны
- Плотность состояний в k -пространстве как и раньше, но электроны имеют 2 спина – два состояния на каждую точку в k -пространстве

$$\delta N = g(k) \delta k = 2 \cdot 4\pi k^2 \delta k / \left(\frac{8\pi^3}{V} \right) \Rightarrow g(k) = V k^2 / \pi^2$$

- Тогда плотность состояний как функция энергии $g(\epsilon)$ (в термодинамическом равновесии состояния заселяются согласно их энергии):

$$g(\epsilon) = \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{dN}{dk} \frac{dk}{d\epsilon} = g(k) \frac{dk}{d\epsilon}$$

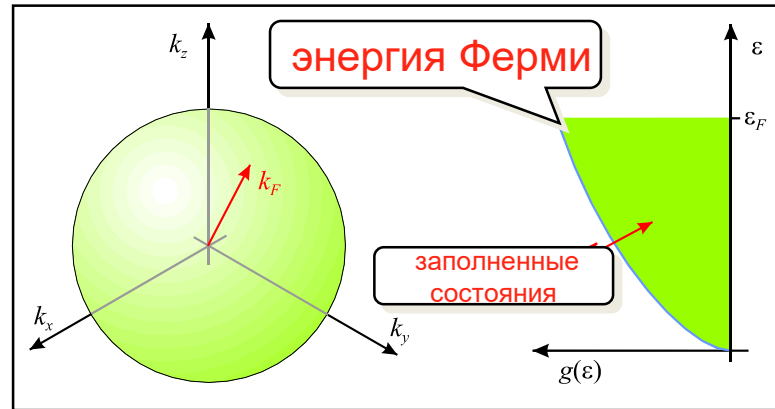
$$\text{Так как } \epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \frac{d\epsilon}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m}$$

$$\Rightarrow g(\epsilon) = \frac{V k^2}{\pi^2} \cdot \frac{m}{\hbar^2 k} = \frac{V k m}{\hbar^2 \pi^2} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}$$

$$g(\epsilon) \propto \epsilon^{1/2}$$

Концепция уровня Ферми: распределение электронов при $T=0$

- Электроны – фермионы и подчиняются принципу Паули – один электрон на состояние (2 спиновых состояния на k состояние – учтено в $g(\varepsilon)$)
- При $T = 0$ электроны занимают низшие возможные состояния **до уровня или энергии Ферми**, ε_F (Na: 3.2 эВ, Cu: 7 эВ)



- Все состояния внутри сферы радиуса k_F - волновой вектор Ферми - заполнены
- Найдем k_F и ε_F из требования, что имеется N электронов (т.е. N заполненных состояний)

$$N = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi k_f^3 \cdot \frac{1}{8\pi^3/V} \Rightarrow k_f^3 = 3\pi^2 \frac{N}{V} = 3\pi^2 n$$

2 спина/ k -состояние объем шара объем на k -состояние

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad \text{где } n = \frac{N}{V}$$

Свободный электронный газ

- Модель. Энергия Ферми
- **Распределение Ферми-Дирака**
- Электронный вклад в тепловые свойства металлов
- Электрическая проводимость и сопротивление

Распределение Ферми-Дирака

$$p(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T] + 1}$$

$p(\varepsilon)$ - вероятность найти электрон
в состоянии ε

μ - химический потенциал

$$dG = TdS - PdV + \mu dN = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{S,V}$$

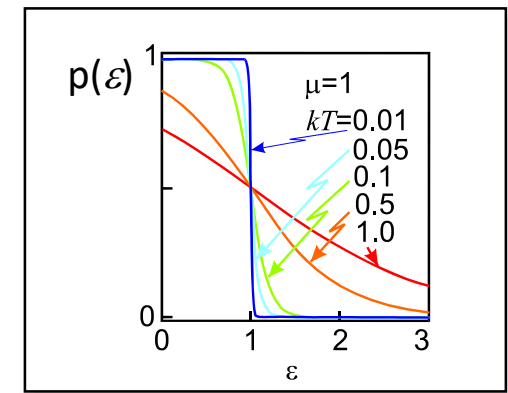
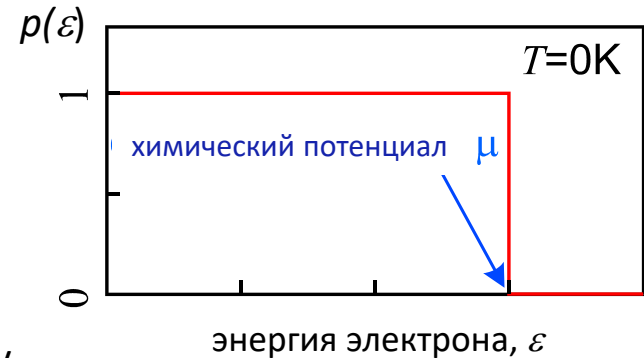
- $T = 0$

- Распределение Ферми-Дирака - ступенька:
- Состояния от $\varepsilon = 0$ до энергии μ заполнены. Все состояния выше – свободны.

- $T \approx 0$

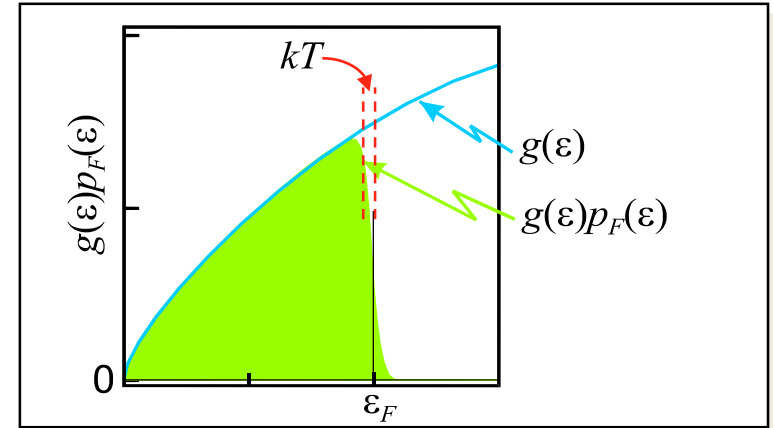
- для $\varepsilon < \mu$, $(\varepsilon - \mu)/k_B T$ большое и отрицательное, поэтому $\exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T] \ll 1$ и $p(\varepsilon) \approx 1$
- для $\varepsilon > \mu$, $(\varepsilon - \mu)/k_B T$ большое и положительное, поэтому $\exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T] \gg 1$ и $p(\varepsilon) \approx 0$
- В термодинамике, $\mu(T)$ при $T = 0\text{K}$ называют энергией Ферми, ε_F .
- В физике полупроводников $\mu(T)$ при любой T называют энергией Ферми

- $T > 0$



Химический потенциал $\mu(T)$, для $T > 0$

- Занятые состояния - $p(\varepsilon)$ х $g(\varepsilon)$



- Химический потенциал $\mu(T)$ для $T > 0K$

– Полное число электронов равно N :

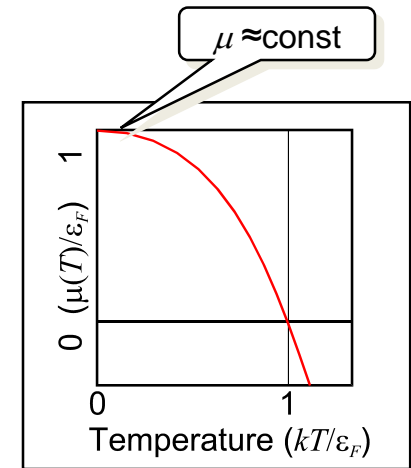
$$N = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{\exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T] + 1} d\varepsilon$$

неявное уравнение $\mu(T)$

– Численное решение:

- важно – при низких T : $T \ll \varepsilon_F / k_B$ $\mu(T) \approx \mu(0)$

работает для большинства практических случаев



Свободный электронный газ

- Модель. Энергия Ферми
- Распределение Ферми-Дирака
- **Электронный вклад в тепловые свойства металлов**
- Электрическая проводимость и сопротивление

Тепловые свойства металлов

- Теплоемкость

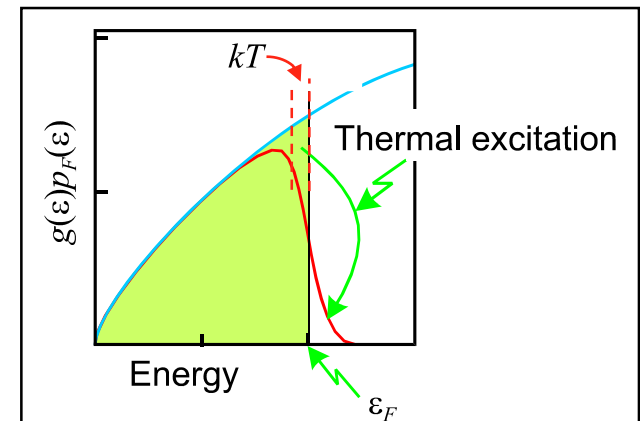
- электронный вклад в теплоемкость находят из дифференцирования электронной энергии по T

$$U_{el} = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon g(\varepsilon)}{\exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T] + 1} d\varepsilon$$

$$C_{el} = \frac{\partial U_{el}}{\partial T} \approx \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

можно рассчитать

- $T_F = \varepsilon_F/k_B =$ ‘температура Ферми’
- аналогичный результат можно получить из качественных соображений
 - сравним занятые состояния при $T=0\text{K}$ с таковыми при $T \neq 0\text{K}$



Электронный вклад в теплоемкость металлов (простой расчет)

- Только электроны энергии $\sim k_B T$ возбуждаются термически
- Таких электронов $n_{ex} = g(\varepsilon_F) kT$
- Рассмотрим эти возбужденные электроны классически, т.е. они имеют кинетическую энергию $3k_B T/2$ на электрон

$$U_{el} = n_{ex} 3k_B T/2 = g(\varepsilon_F) 3k_B^2 T^2 / 2$$

A $C_{el} = \frac{\partial U_{el}}{\partial T} = g(\varepsilon_F) 3k_B^2 T$

- Вспомним:

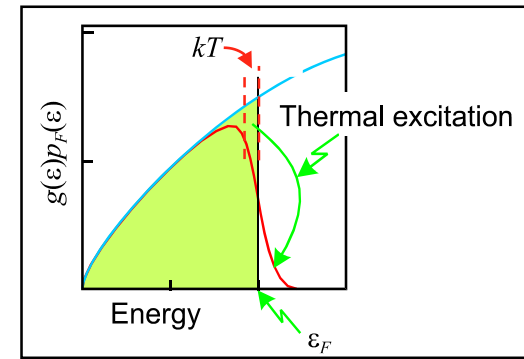
$$g(\varepsilon_F) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{1/2} \propto \varepsilon_F^{1/2} = K \varepsilon_F^{1/2}$$

$$\text{при } T = 0K \quad N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} K \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} K \varepsilon_F^{3/2}$$

B $\Rightarrow g(\varepsilon_F) = 3N/2\varepsilon_F = 3N/2k_B T_F$

- Комбинируя A и B: $C_{el} \approx \frac{3N}{2k_B T_F} 3k_B^2 T = 4.5 N k_B \frac{T}{T_F}$

зависимость
от T



- Еще более простой расчет C_{el} : доля возбужденных электронов $\approx T/T_F$, энергия на электрон $\approx 3/2 kT$, изменение внутренней энергии $U \approx 3/2 kT^2/T_F$, поэтому $C_{el} \approx 3kT/T_F$

Электронный вклад в теплоемкость металлов

- Абсолютный вклад много меньше, чем классический результат $(3Nk_B/2)$. $T/T_F \sim 10^{-2}$ при комнатной T для типичных металлов



классическая модель газа (Друде) дает слишком высокую электронную теплоемкость

- Эксперимент для Na – классический «свободно-электронный» металл:

$$(C_{el})_{эксп} = 1.5T \text{ мДж моль}^{-1} \text{ К}^{-1} \text{ (0.45 Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1} \text{ при 300К)}$$

$$(C_{el})_{расч} = 1.1T \text{ мДж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

- Зависимость от T ?

край Ферми уширяется, больше возбуждается электронов

- Электронный вклад в теплоемкость при высоких T не виден. Почему?

в металлах при очень низких T : $C \sim T$ (ср. с решеточной по модели Дебая)

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 13

Тепловые свойства

- теплоемкость
- теплопроводность

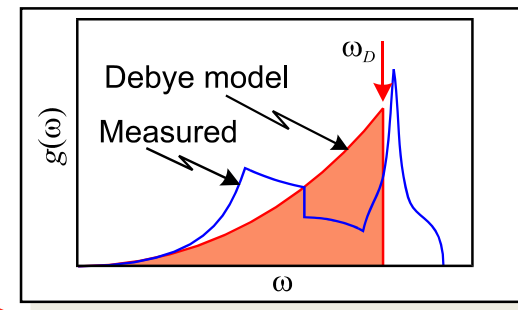
Модель Дебая: внутренняя энергия

- Пренебрегаем нулевыми колебаниями (вносят ли они вклад в теплоемкость?)
- Интеграл $g(\omega)$ по всем частотам должен быть равен числу мод, т.е. $3N$ (число атомов в кристалле)
- Дебай предложил обрезать интеграл на некоторой частоте (частоте Дебая ω_D) исходя из условия:

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 s^3} d\omega = \frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 s^3} \Rightarrow \omega_D^3 = 6\pi^2 s^3 N/V$$

Что нужно для расчета теплоемкости? (диэлектрики)

- Носитель тепловой энергии – фононы
 - нужно знать - сколько энергии в каждой моде
 - нужно знать - сколько фононных мод
 - нужно суммировать тепловую энергию во всем модам
 - теплоемкость = производная тепловой энергии по T
- Энергия в нормальной моде (фононе):
 - каждая мода $E = \hbar\omega(n + 1/2)$, n - число фононов в моде (число заполнения)
 - в равновесии с термостатом, вероятность иметь моду с n фононами $P_n = \exp(-n \hbar\omega/k_B T)$
 - пренебрегаем нулевыми колебаниями $n=0$, $E = \hbar\omega/2$, (не относится к тепловой энергии)



- Внутренняя энергия $U = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} g(\omega) d\omega$

Энергия на фотон
(~формула Планка)

число фононов
в $d\omega$ на ω

$$g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 s^3}$$

- Следовательно:

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{\omega_D} \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 s^3} \hbar\omega \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} d\omega \\ &= \frac{3V\hbar}{2\pi^2 s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} d\omega \end{aligned}$$

Для акустических волн, т.е. линейного закона дисперсии

Теплоемкость в модели Дебая

$$C = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^4 \frac{e^x}{[e^x - 1]^2} dx$$

• Низкие T , $T \rightarrow 0$

—при низких T высоко-частотные моды не возбуждены. Поэтому их вкладом в интеграл можно пренебречь для больших $\omega (> \omega_D)$ и заменить ω_D на ∞

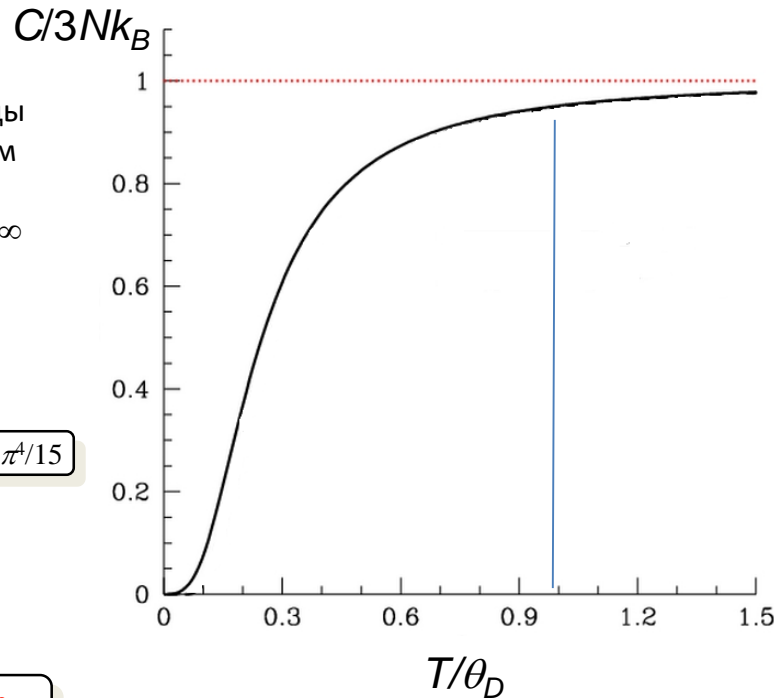
$$C = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\infty} x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

$$C = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

интеграл = $4\pi^4/15$

$$C \propto T^3$$

Закон Дебая, T^3



• Высокие T :

для $T \gg \theta_D$

$$\frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \approx \frac{1}{(1 + x - 1)^2} = \frac{1}{x^2} \quad \text{и:}$$

$$C \approx 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx = 3Nk_B$$

- Для $T \geq \theta_D$ хорошее приближение – закон Дюлонга и Пти
- При $T \rightarrow 0$ теплоемкость очень похожа на теплоемкость фотонного газа

Температуры Дебая, θ_D

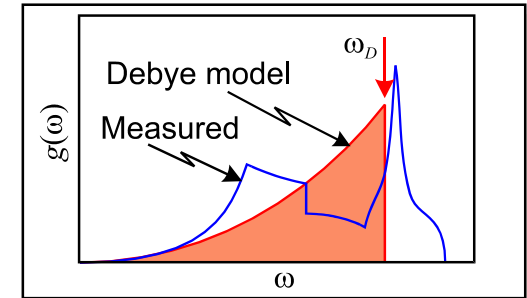
$$\omega_D = s (6\pi^2 N/V)^{1/3}$$

$$s \sim \sqrt{\alpha / M}$$

Вниз по таблице Менделеева

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
θ_D/K	344	158	91	56	38

Элемент	C	Si	Ge	Sn	Pb
θ_D/K	2230	645	374	200	105

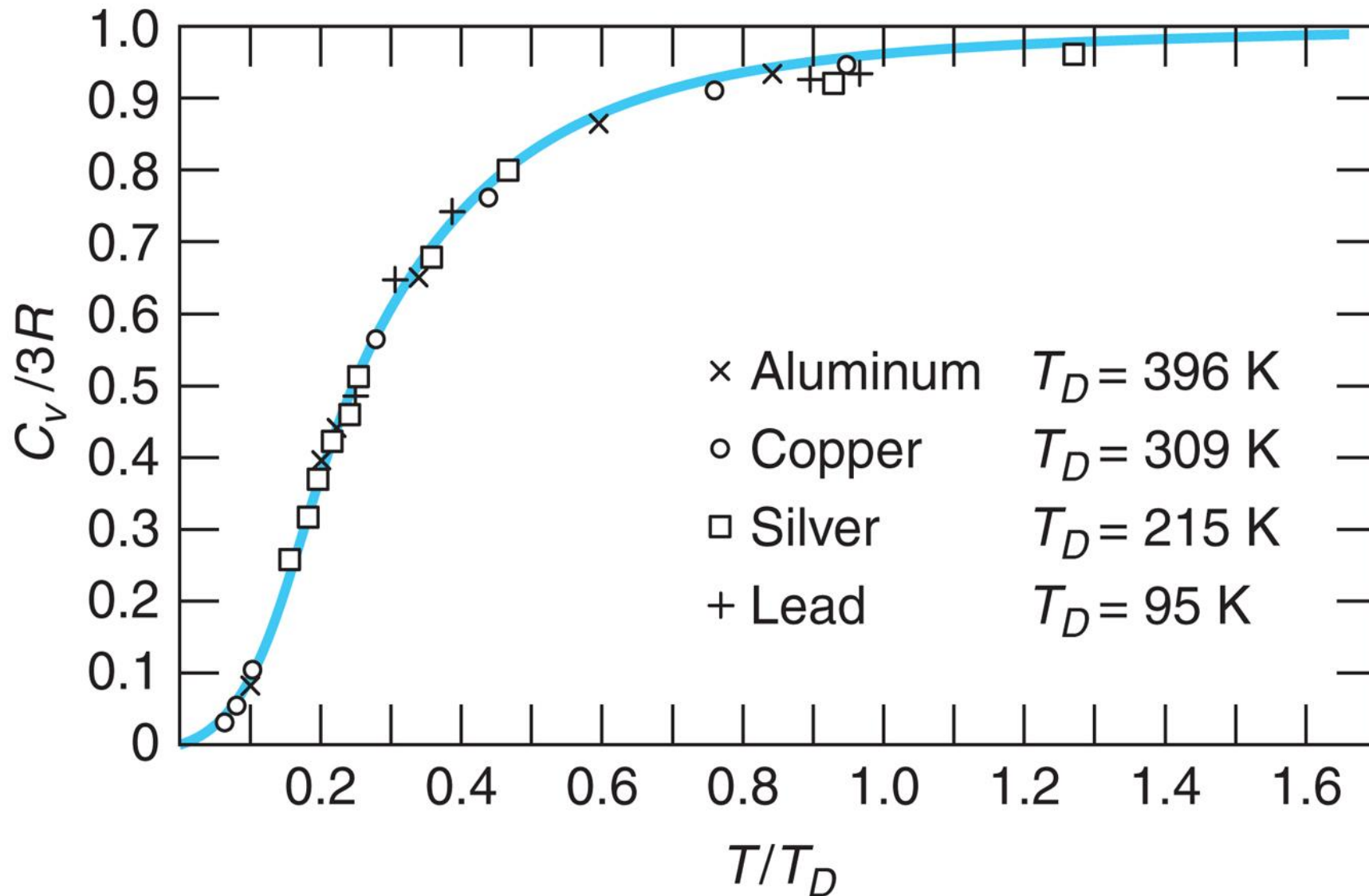


измеренная для Al

- θ_D определяется жёсткостью решетки и массой атомов
- чем ниже по таблице Менделеева (от Li к Cs или от C к Pb), тем ниже θ_D – тяжелее атомы, связи слабее – жёсткость \downarrow
- высокая θ_D для алмаза – легкий атом и жесткая решетка
- измеренные и рассчитанная по Дебаю плотность состояний очень близки при низких ω , т.к. ($\omega \propto q$)

Модель Дебая

для теплоемкости твердых тел



Теплоемкость: резюме

- Эксперимент $c_p \approx 25 \text{ Дж/моль К}$ при «высоких» T
- Закон Дюлонга и Пти $c_v = 3R = 3k_B N_A = 25.2 \text{ Дж/моль К}$
- Плотность состояний (3D фононы, линейный закон дисперсии)

$$g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 s^3}$$
- Модель Дебая ($g(\omega) \sim \omega^2$):
 - $T \geq \theta_D$ – закон Дюлонга и Пти
 - $T \rightarrow 0, C \sim T^3$
- ✓ Использовали для твердых тел модель идеального газа
- ✓ Модель Эйнштейна, все $\omega = \text{const}$

Теория теплоемкости Эйнштейна

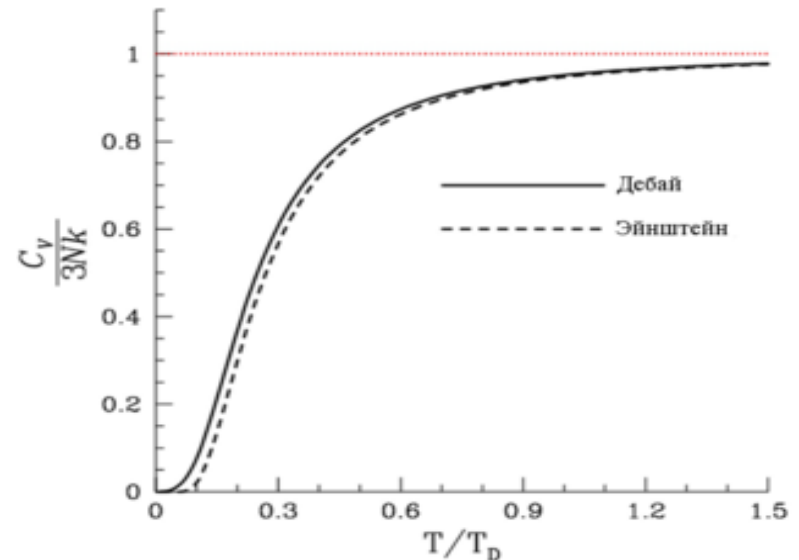
Приближение

- Все моды имеют одну частоту ω , средняя энергия

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega \exp(-\hbar\omega\beta)}{1 - \exp(-\hbar\omega\beta)} = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

$$C_v = \frac{d\bar{\varepsilon}}{dT} = \frac{-\hbar\omega \frac{-\hbar\omega k_B}{(k_B T)^2} e^{\hbar\omega/k_B T}}{\left(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1\right)^2} \quad \theta = \frac{\hbar\omega}{k}$$

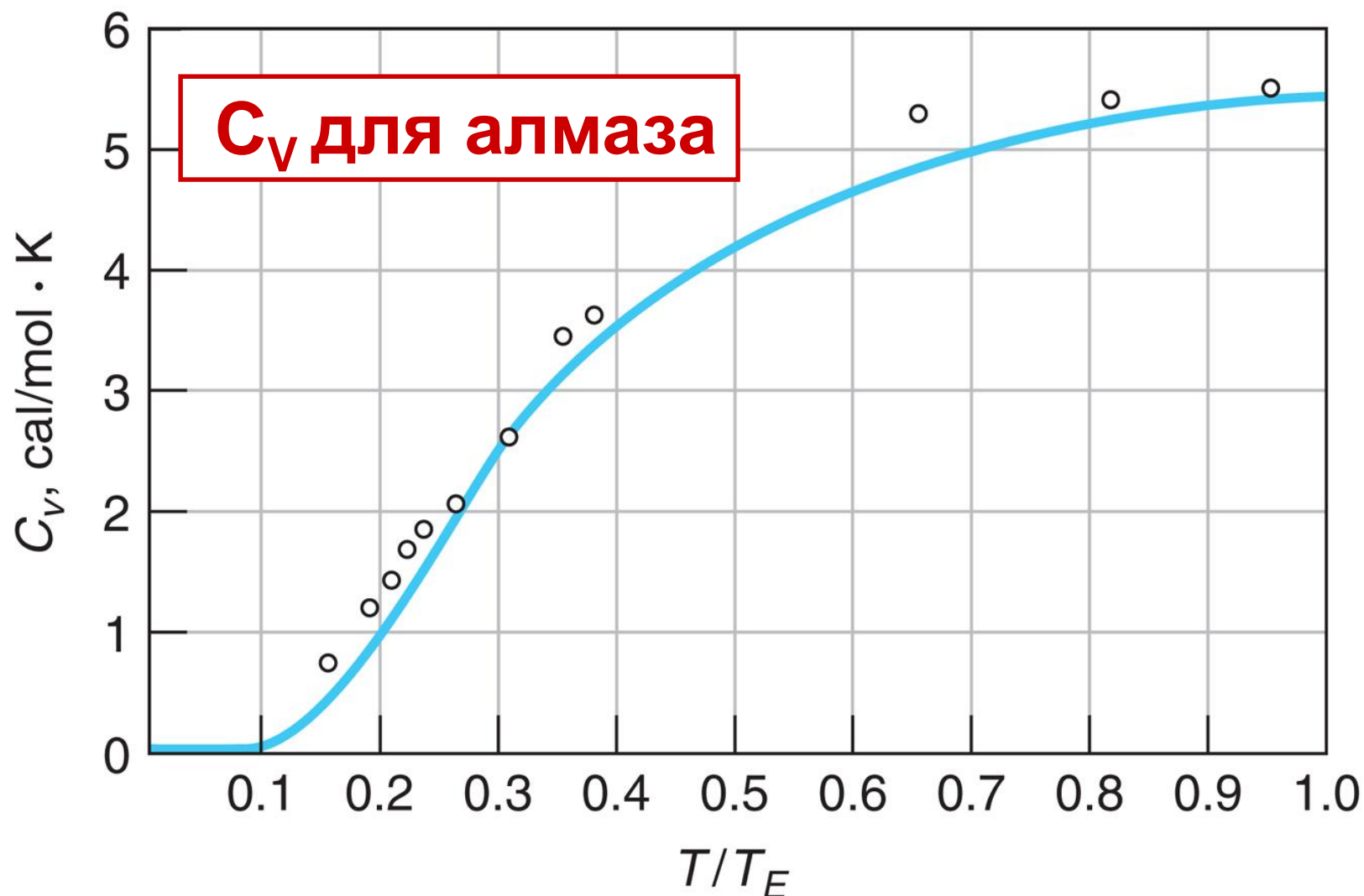
$$C_v = k_B \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta/T}}{\left(e^{\theta/T} - 1\right)^2}$$



✓ Модель Эйнштейна дает неверное поведение при низких T (не учтена плотность состояний)

Модель Эйнштейна

Einstein, Annalen der Physik 22 (4), 180 (1907)



- ✓ Модель Эйнштейна дает неверное поведение при низких T (не учтена плотность состояний)

Теплоемкость: резюме

- Эксперимент $c_p \approx 25 \text{ Дж/моль К}$ при «высоких» T
 - Закон Дюлонга и Пти $c_v = 3R = 3k_B N_A = 25.2 \text{ Дж/моль К}$
 - Плотность состояний (3D фононы, линейный закон дисперсии)
 - Модель Дебая ($g(\omega) \sim \omega^2$):
 - $T \geq \theta_D$ – закон Дюлонга и Пти
 - $T \rightarrow 0, C \sim T^3$
- $$g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 s^3}$$
- ✓ Использовали для твердых тел модель идеального газа
 - ✓ Модель Эйнштейна, все $\omega = \text{const}$

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 13

Тепловые свойства

- теплоемкость
- теплопроводность

Теплопроводность

- Фононы и теплопроводность
 - фононы – бегущие волны и могут переносить энергию, в т.ч. тепло.
 - нужна кинетическая модель
 - используем модель газа



Процессы переноса в газе

В кинетической теории газов стационарный поток величины G (концентрация частиц, энергия, импульс) в направлении оси z :

$$\text{поток } G = -\frac{1}{3} \langle V \rangle l \frac{dG}{dz}$$

усреднение по углам средняя скорость молекул длина свободного пробега

Если G – плотность тепловой энергии E , то поток энергии W = энергия через единицу площади в единицу времени

$$W = -\frac{1}{3} \langle V \rangle l \frac{dE}{dz} = -\frac{1}{3} \langle V \rangle l C \frac{dT}{dz} = -\kappa \frac{dT}{dz}$$

$dE = CdT$
 C – теплоемкость единицы объема

где κ коэффициент теплопроводности (определение)

$$\kappa = \frac{1}{3} \langle V \rangle l C$$

- применим для газа фононов
- предполагаем термализацию фононов при столкновении

Длина свободного пробега фононов

- Ограничена процессами рассеяния
- Когда процессов рассеяния много, частота столкновений определяется наиболее короткой длиной:

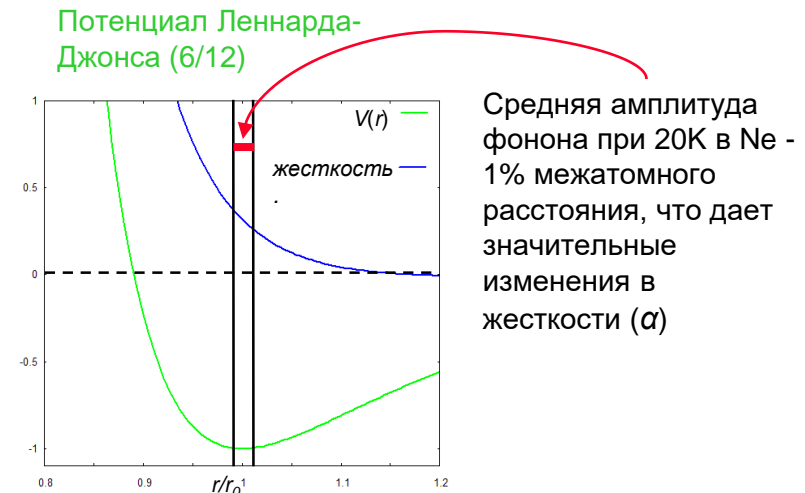
$$\langle V \rangle / l = \langle V \rangle / l_1 + \langle V \rangle / l_2 + \dots \Rightarrow 1/l = 1/l_1 + 1/l_2 + \dots$$

- “Геометрическое рассеяние”

- Границы образца (только для особо чистых и при низких T)
- примеси, дефекты, границы зерен, l не зависит от T

- Фонон-фононное рассеяние:

- Истинные нормальные моды не взаимодействуют друг с другом
- Но в агармонической решетке фононы могут рассеиваться. Фонон растягивает/сжимает связи, меняет жесткость (α) так что один фонон может дифрагировать на решетке «упругих свойств», создаваемой другим фононом (ср. с нел. оптикой)



Температурная зависимость теплопроводности изоляторов

- в изоляторах нет вклада свободных электронов (след. лекция)
- в чистых кристаллах теплопроводность очень велика алмаз $\kappa \approx 12\,000$ Вт/м/К при 70К (медь $\kappa \approx 380$ Вт/м/К при 300К)
- аморфные твердые тела имеют намного более низкую теплопроводность $l \sim$ межатомного расстояния, $l \sim 3\text{\AA}$, резина $l \sim 10\text{--}20\text{\AA}$ при 300 К.
- теплопроводность сильно зависит от температуры

$$\kappa = \frac{1}{3} \langle V \rangle l C$$

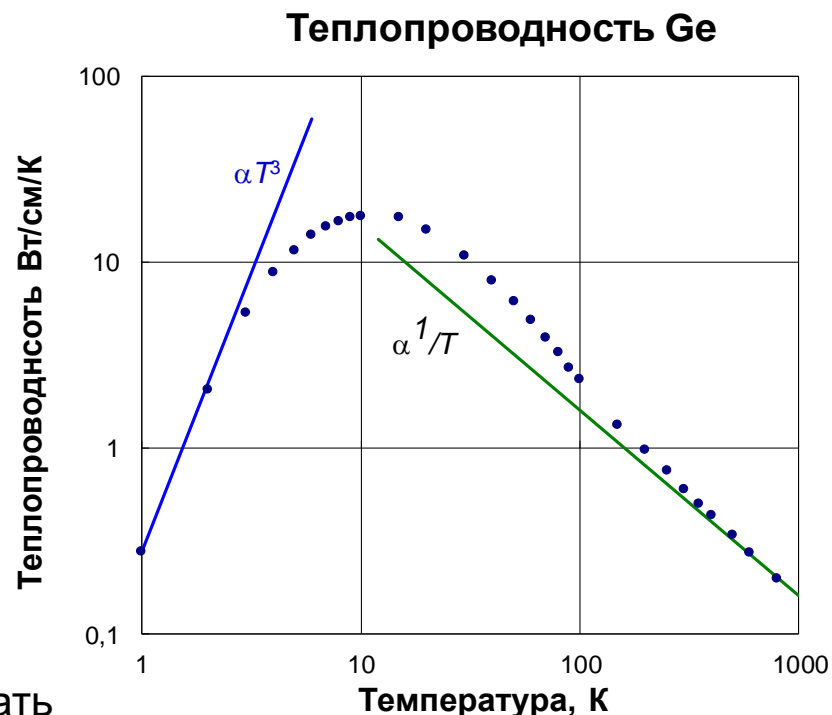
- **Низкие температуры:**

- мало фононов, доминирует геометрическое рассеяние, $l = \text{const}$
- $C \sim T^3$ и следовательно $\kappa \sim T^3$

- **Высокие температуры:**

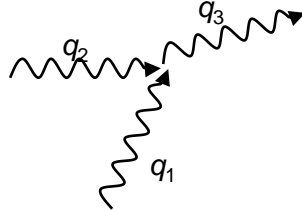
- $C = \text{const}$ ($3Nk_B$)
- число фононов $\sim T$,
поэтому $l \sim 1/T$ и $\kappa \sim 1/T$

- Промежуточные температуры – можно ожидать теплопроводность между $1/T$ and T^3 асимптотами, но... $\kappa > 1/T$ для чистых образцов. Почему?



Теплопроводность при промежуточных температурах: фонон-фононное рассеяние и процессы переброса

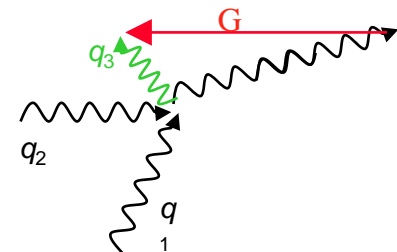
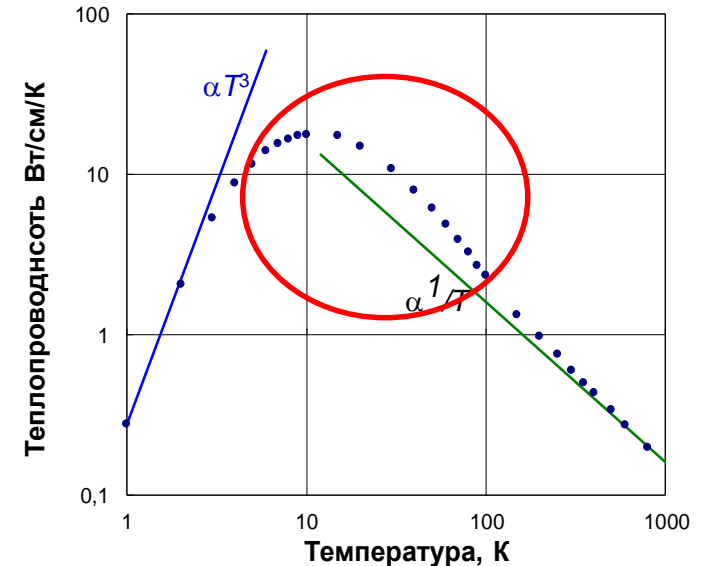
- Типичное фонон-фононное столкновение ведет к слиянию:



- Однако, если результирующий фонон (3) имеет импульс как просто $q_1 + q_2$ столкновение не эффективно для термализации – имеем ту же энергию, движущуюся примерно в том же направлении.
- Чтобы поток энергии изменил направление, надо чтобы $q_1 + q_2 > \pi/a$, т.е. осуществился процесс переброса. Тогда фонон 3 полетит в др. сторону. Это даст эффективную термализацию.
- С понижением T меньше фононов имеют энергию, чтобы результирующий фонон (3) «перебросился». Поэтому средняя длина свободного пробега растет и, следовательно, растет κ .

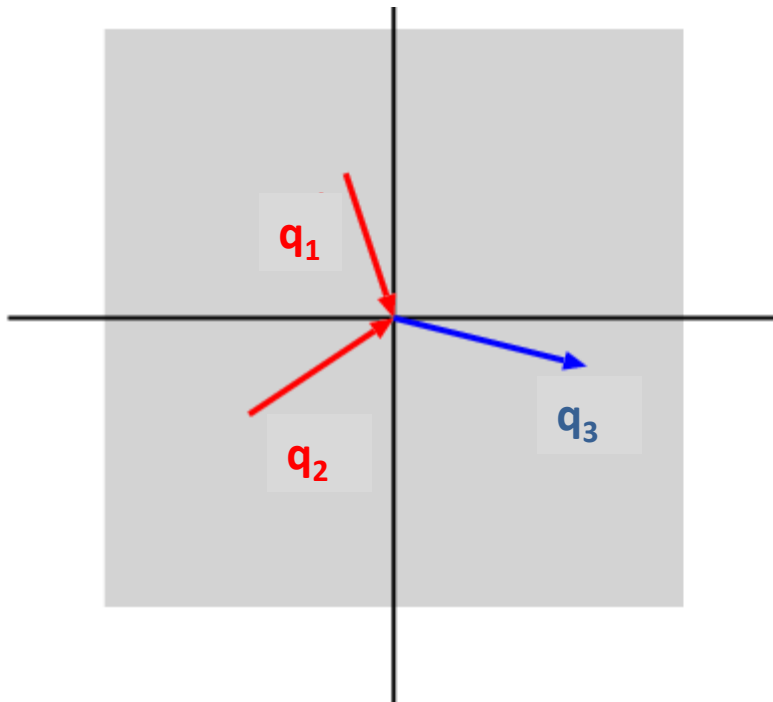
переброс

Теплопроводность Ge



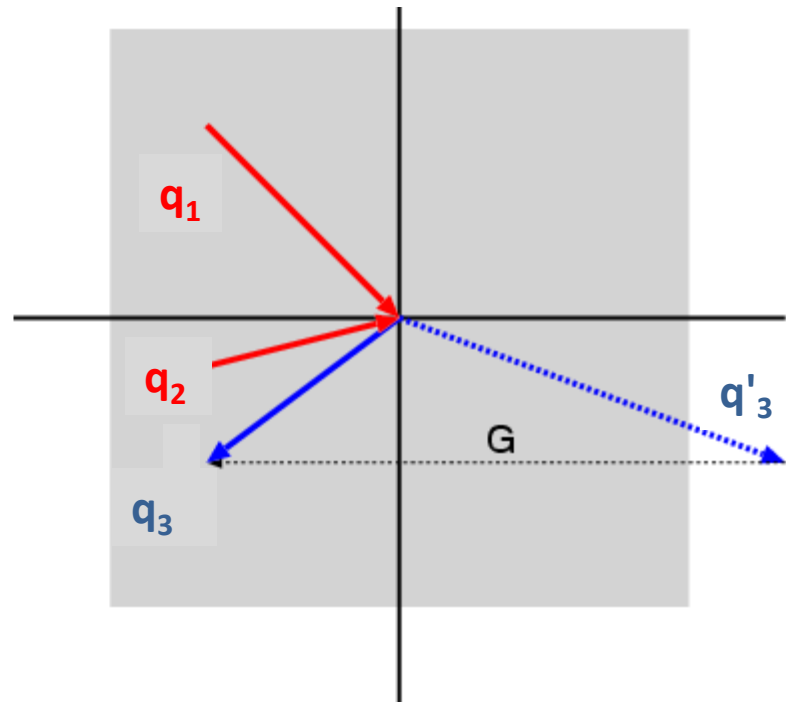
Закон сохранения (квази)импульса при рассеянии фононов

«нормальный» процесс



$$q_1 + q_2 = q_3$$

«процесс переброса»



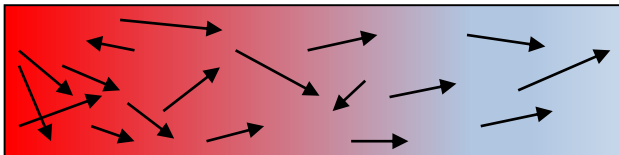
$$q_1 + q_2 = q'_3 - G = q_3$$

Теплопроводность фононного и «реального» газов: сравнение

фононный газ

$$\kappa = \frac{1}{3} \langle V \rangle l C$$

- поток фононов со скоростью звука $\approx \text{const}$
- концентрация фононов и плотность энергии на горячем торце больше, чем на холодном
- низкие T , поток тепла в основном за счет потока фононов, рождающихся на горячем торце и погибающих на холодном



- высокие T , столкновения переброс – термализация (картинка ближе к «реальному» газу)

«реальный» газ

- нет потока частиц
- средняя скорость и кинетическая энергия на частицу больше на горячем торце, но концентрация выше на холодном торце. В итоге, плотность энергии одинакова – однородное давление
- поток тепла идет *только* за счет переноса кинетической энергии от одной частицы к другой при столкновениях (незначительный вклад для фононов)

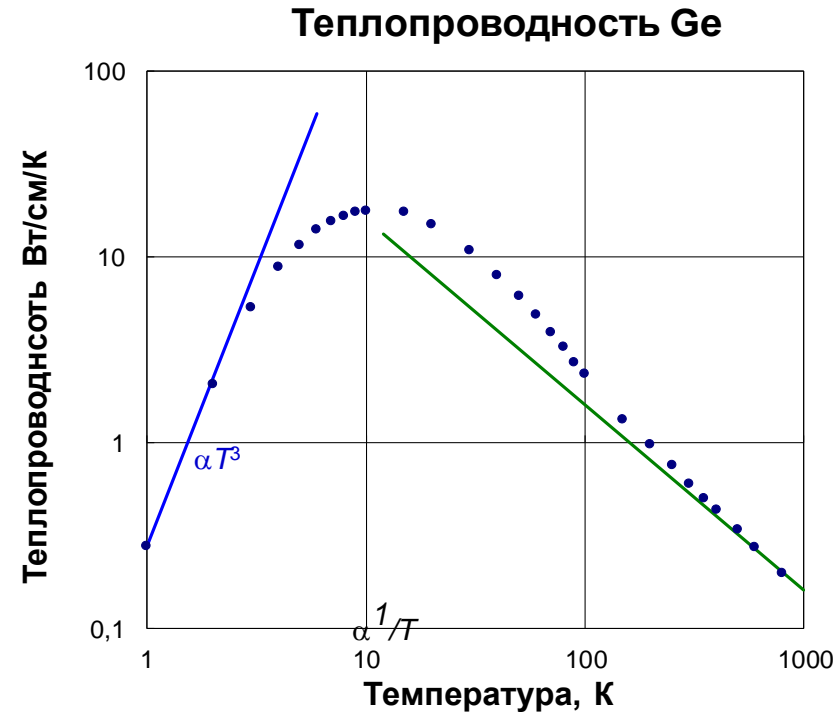


Теплопроводность: резюме

- Работает формула для идеального газа

$$\kappa = \frac{l}{3} \langle V \rangle l C$$

- Низкие температуры:
 - мало фононов, доминирует геометрическое рассеяние, $l = \text{const}$, $C \sim T^3$ и $\kappa \sim T^3$
- Высокие температуры:
 - $C = \text{const}$ ($3Nk_B$)
 - число фононов $\sim T$,
поэтому $l \sim 1/T$ и $\kappa \sim 1/T$



Контрольные вопросы

- Что такое плотность состояний (состояний чего)? Зависит ли она от размерности системы, размера, закона дисперсии?
- Что такое теплоемкость? Какие бывают удельные теплоемкости?
- Чему равна теплоемкость твердых тел в рамках классической модели, основанной на модели идеального газа? Зависит ли она от температуры?
- Что такое частота Дебая?
- Как зависит от температуры теплоемкость в модели Дебая?
- Можно ли описать теплопроводность твердых тел моделью идеального газа?
- Нужен ли для теплопроводности ангармонизм?

Физика конденсированных сред

Паращук Дмитрий Юрьевич

Лекция 14

Свободный электронный газ
(*продолжение*)

Электронный вклад в теплоемкость металлов

- Абсолютный вклад много меньше, чем классический результат $(3Nk_B/2)$. $T/T_F \sim 10^{-2}$ при комнатной T для типичных металлов



классическая модель газа (Друде) дает слишком высокую электронную теплоемкость

- Эксперимент для Na – классический «свободно-электронный» металл:

$$(C_{el})_{эксп} = 1.5T \text{ мДж моль}^{-1} \text{ К}^{-1} \text{ (0.45 Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1} \text{ при 300К)}$$

$$(C_{el})_{расч} = 1.1T \text{ мДж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

- Зависимость от T ?

край Ферми уширяется, больше возбуждается электронов

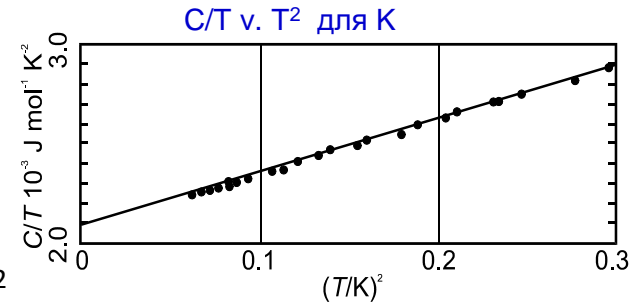
- Электронный вклад в теплоемкость при высоких T не виден. Почему?

в металлах при очень низких T : $C \sim T$ (ср. с решеточной по модели Дебая)

Теплоемкость металлов: отклонение от модели

$$C_{el} \approx \frac{\pi^2}{2} Nk_B \frac{T}{T_F} = \frac{\pi^2}{2} Nk_B T \frac{\hbar^2}{2mk_B} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \propto NTmn^{-\frac{2}{3}}$$

При низких T: $C = \gamma T + \beta T^3$, поэтому если построить:

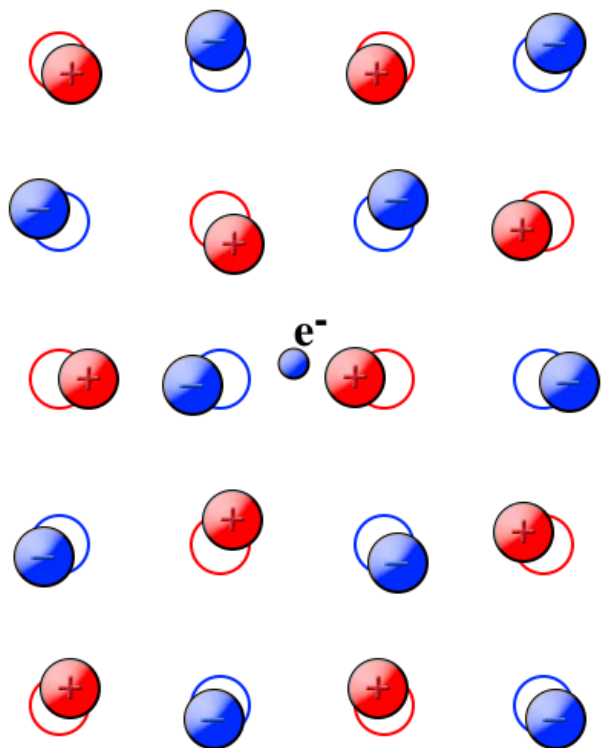


- для K: $\gamma_{\text{теор}} = 1.67 \text{ мДж моль}^{-1}\text{K}^{-2}$ $\gamma_{\text{эксп}} = 2.08 \text{ мДж моль}^{-1}\text{K}^{-2}$
- В модели свободных электронов $C_{el} \propto NTmn^{-2/3}$
- Несоответствие можно учесть, если предположить что электрон движется с эффективной массой m^* (не равной массе свободного электрона).
- Для «почти свободно-электронных металлов» дополнительный вклад в кинетическую энергию от:
 - ионы вокруг движущегося электрона тянут его к себе (электрон-фононное взаимодействие, поляронный эффект)
 - другие электроны избегают движущегося (закон Кулона) – в пределе моттовский диэлектрик

для таких металлов 'почти свободно электронных' m^*/m несколько больше 1:

K: $m^*/m=1.25$ Mg: $m^*/m=1.3$ Al $m^*/m=1.48$
- Более сильные варианты отклонения:
 - сильные эффекты периодического потенциала ионов могут дать $m^*/m < 1$, например, Zn и Cd
 - сильные электрон-электронные корреляции могут дать $m^*/m > 1000$

Поляронный эффект



С.И. Пекар, 1948

Электронное отталкивание (электронные корреляции)



“Закон Кулона никто не отменял!”,
Лев Ландау

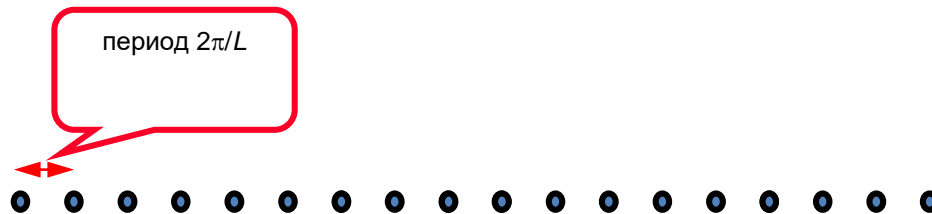
Свободный электронный газ

- Модель. Энергия Ферми
- Распределение Ферми-Дирака.
- Электронный вклад в тепловые свойства металлов: теплоемкость
- Электрическая проводимость и сопротивление
- Электронная теплопроводность
- Эффект Холла

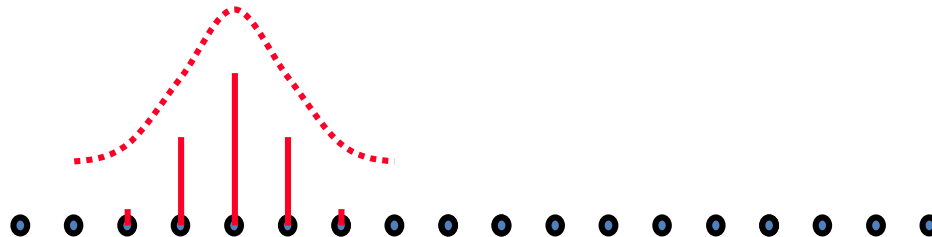
Транспорт электронов – язык волновых пакетов

- Частицу в квантовой физике представляют волновым пакетом, если мы хотим указать, где частица находится, надо набрать волновой пакет из близких k .

N k -состояний в 1D модели,
аналог нормальных мод



электронное состояние –
волновой пакет k состояний



Пример состояния 12
электронов, каждый в виде
пакета k -состояний.



Динамика волновых пакетов

- Скорость электрона дается групповой скоростью: $v = \frac{d\omega}{dk}$
 - фазовая скорость не используется в квантовой физике, т.к. частота ω (энергия) определена с точностью до константы. Поэтому фазовая скорость ω/k не несет смысла — важно только изменение в ω .
 - q фонона тоже определен с точностью до вектора обратной решетки- q эквивалентно to $q+G$

- Действие силы на волновой пакет

- Работа силы f за время δt увеличивает энергию электрона на $\delta\epsilon = f v \delta t$
- Импульс электрона также меняется - на δk , изменение можно посчитать из $\delta\epsilon$

$$\delta\epsilon = \frac{d\epsilon}{dk} \delta k = \hbar \frac{d\omega}{dk} \delta k = \hbar v \delta k$$

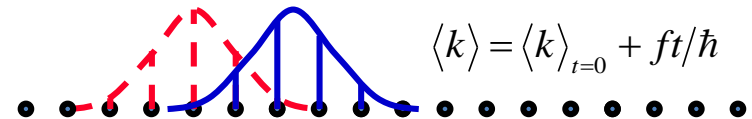
- $\delta\epsilon$ можно записать как

$$f v \delta t = \hbar v \delta k$$

- В итоге:

$$f = \hbar \frac{dk}{dt}$$

- Для электрона в состоянии ' k ' сила непрерывно увеличивает k со временем — для дискретных k -состояний — будут прыжки из одного состояния в другое. Рассмотрим волновой пакет в k пространстве: он движется непрерывно по набору доступных k состояний:

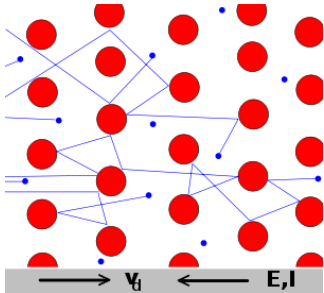


Уравнение движения для электронов в постоянном э-м поле: модель Друде

- Если нет столкновений, на электрон действует только сила Лоренца (\mathbf{v} бесконечно растет)

$$\mathbf{f} = m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E} - e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

- Учет столкновений. Нас интересует движение волновых пакетов, мы используем *среднюю* скорость, поэтому столкновения дают эффективное трение (зависящее от скорости). Трение можно включить в уравнение движения добавлением дополнительного члена :



$$\Rightarrow \quad \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{m^*} (-e\mathbf{E} - e\mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{\mathbf{v}}{\tau}$$
$$\Rightarrow \quad m^* \left(\frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\mathbf{v}}{\tau} \right) = -e\mathbf{E} - e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$



Paul Karl Ludwig Drude
1863-1906

Электрическая проводимость

- Все электроны подчиняются одному уравнению движения. Нас интересует средняя скорость, т.н. **дрейфовая скорость** под действием постоянного электрического поля:

$$m^* \frac{v_{drift}}{\tau} = -eE$$

- Электронная подвижность, μ , определяется как: $\mu = \frac{v_{drift}}{E} = \frac{e\tau}{m^*}$

- Плотность тока (j) – произведение концентрации электронов (n), заряда и дрейфовой скорости:

$$j = n(-e)v_{drift} = \frac{ne^2\tau}{m^*} E = ne\mu E$$

- Отсюда получаем **закон Ома** (для проводимости): $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} = ne\mu$

- Столкновения могут происходить на фононах, дефектах кристалла, границах. Поэтому частоту столкновений можно записать:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{фононы}}} + \frac{1}{\tau_{\text{дефекты}}}$$

- Электрон-электронные «столкновения» учесть сложнее, т.к. надо учитывать корреляцию электронов (сложные уравнения движения)
- Более основательные модели – см. статфизику

Электронное рассеяние и электрическое сопротивление

- При приложении электрического поля, все электроны в сфере Ферми двигаются непрерывно через k -пространство в направлении $(-E)$ со скоростью изменения k :

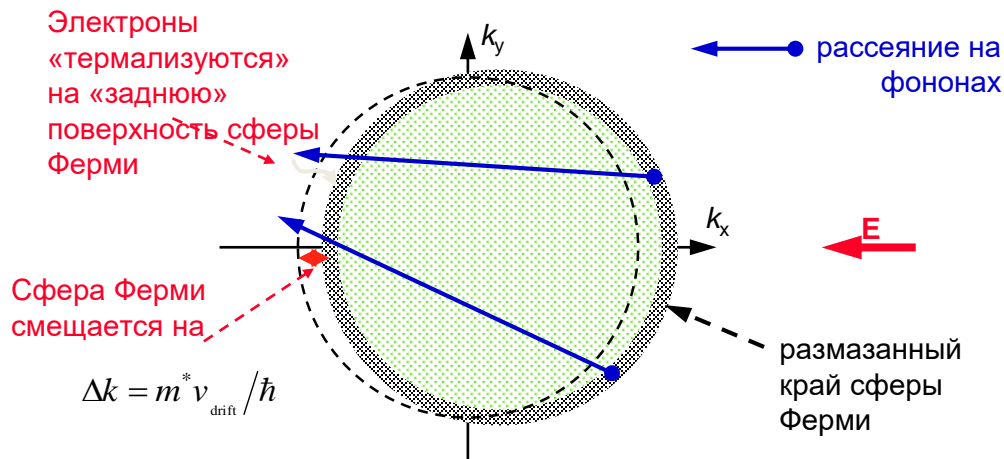
$$\frac{dk}{dt} = -\frac{1}{\hbar} eE$$

т.е. вся сфера Ферми должна двигаться непрерывно в k -пространстве.

- Фононы имеют квазиимпульс, сравнимый с электронами (почему?), но энергия фононов (сколько?) намного ниже характерной энергии электронов (сколько?)
- Энергия фононов типично до $\sim 40 \text{ мэВ} \ll \varepsilon_F$, поэтому **рассеяние на фононах может изменить направление движения электронов (волновой вектор), но совсем немного изменяют величину волнового вектора**
- Аналогично, рассеяние на дефектах не дает заметных изменений энергии электронов
- **Чтобы происходило рассеяние, должны быть соответствующие свободные состояния.** Поскольку внутри сферы Ферми нет свободных состояний, могут рассеиваться *только электроны вблизи поверхности Ферми*

Электронное рассеяние и дрейфовая скорость

- большая часть электронов, которая может быть рассеяна находится на фронте движущейся сферы Ферми (почему?)
- процесс рассеяния приводит к «переносу» электронов в k -пространстве на «заднюю поверхность» сферы Ферми
- равновесное состояние сферы Ферми: она смещена в k -пространстве, т.е. электроны имеют среднюю дрейфовую скорость
- частота рассеяния (столкновений), $1/\tau$, использованная ранее, – есть средняя частота. Когда электроны глубоко внутри сферы – они не могут рассеиваться вовсе (почему?), рассеяние сильно на «фронте» движущейся сферы Ферми



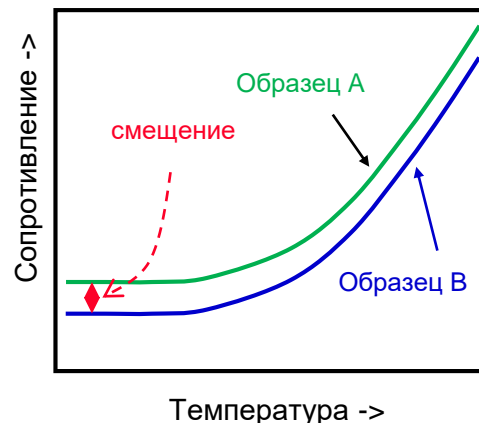
Температурная зависимость сопротивления

- рассеяние на дефектах не зависит от температуры
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{фононы}}} + \frac{1}{\tau_{\text{дефекты}}}$$
- при высоких температурах (по сравнению с чем?), все фоновые состояния заселены и концентрация фононов растет с температурой. Так как $\tau_{\text{фононы}} \ll \tau_{\text{дефекты}}$, $1/\tau$ и следовательно сопротивление пропорциональны температуре => используют в резистивных термометрах (обычно Pt)

например, для резистивного термометра 'Pt100' :

T/K	136.5	273	546
R/Ом	54.8	100	202.4

- различные образцы имеют различную концентрацию дефектов, поэтому сопротивления разных образцов могут быть смещены по вертикали:



Свободный электронный газ

- Модель. Энергия Ферми
- Распределение Ферми-Дирака.
- Электронный вклад в тепловые свойства металлов: теплоемкость
- Электрическая проводимость и сопротивление
- **Электронная теплопроводность**
- Эффект Холла

Электронная теплопроводность

$$\kappa = \frac{1}{3} C \langle v \rangle l$$

– Подставляем величины для теплоемкости свободных электронов

$$C_{el} = \frac{\partial U_{el}}{\partial T} \approx \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

– Так как рассеиваются только электроны вблизи поверхности Ферми, полагаем $\langle v \rangle = v_F$ и $l = v_F \tau$,

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F} v_F l = \frac{1}{3} \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{\frac{m^* v_F^2}{2k_B}} v_F \tau = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3m^*}$$

– Теплопроводность чистых металлов примерно в 100 раз выше изоляторов при $T=300\text{K}$: электронный вклад \gg фононного.

– При комнатных температурах и выше ('высокие' T) рассеяние на фононах доминирует, поэтому $\tau \propto 1/T$ и теплопроводность примерно const (не зависит от T)

электроны с $+v_x$ горячее
электронов с $-v_x$: поэтому сферы
Ферми размыта справа больше

