



ФИЗИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА



*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

# ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

ПАРАЩУК  
ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ

---

ФИЗФАК МГУ

---

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН  
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ  
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ  
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.  
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ  
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ  
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,  
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,  
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ  
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА  
СТУДЕНТКУ ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ  
**СЛЕПЦОВУ ЮЛИЮ ВАСИЛЬЕВНУ**

---

## Содержание

<b>Лекция 1 КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ</b>	<b>5</b>
1. Введение. Классификация конденсированных сред.....	5
2. Масштабы, размерность.....	6
3. Структуры и свойства конденсированных сред.....	8
4. Конденсированные среды в науке.....	11
5. Исследование и использование конденсированных сред.....	12
6. План курса.....	13
<b>Лекция 2 ФИЗИКА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ</b>	<b>14</b>
1. Физика химических связей. Ковалентная связь. Метод молекулярных орбиталей....	14
2. Метод валентных связей.....	15
<b>Лекция 3 ФИЗИКА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ</b>	<b>19</b>
1. Метод валентных связей (продолжение). Гибридизация орбиталей.....	19
2. Сравнение метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей. Ковалентно-ионная связь.....	21
3. Ионная связь. Металлическая связь.....	22
4. Резонансные структуры, разложение по конфигурациям. Примеры расчета МО молекулы.....	24
5. Межмолекулярные связи. Ван-дер-ваальсовы силы.....	24
6. Энергии связи при различных взаимодействиях.....	25
7. Кристаллы. Элементарная и примитивная ячейка кристалла.....	26
<b>Лекция 4 КРИСТАЛЛЫ</b>	<b>28</b>
1. Элементарная и примитивная ячейка кристалла (продолжение). Ячейка Вигнера-Зейтца.....	28
2. Элементы симметрии кристаллов.....	29
3. Решётки Браве.....	31
4. Кристаллическая структура.....	36
<b>Лекция 5 РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ</b>	<b>39</b>
1. Индексы Миллера.....	39
2. Рентгеновская дифракция. Условие Вульфа — Брэгга.....	40
3. Рассеяние рентгеновского излучения на атомах решетки. Уравнения Лауэ.....	41
4. Обратная решетка. Разложение Фурье. Построение Эвальда.....	43
<b>Лекция 6 ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА</b>	<b>47</b>
1. Построение обратной решетки.....	47
2. Структурный фактор базиса и атомный фактор рассеяния. Примеры обратных решеток.....	48

3. Зона Бриллюэна.....	51
4. Примеры дифракции в различных конденсированных средах.....	52
<b>Лекция 7 РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ</b>	<b>54</b>
1. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов.....	54
2. Рентгеновская дифракция на порошках, в пленках и органических кристаллах.....	55
3. Малоугловое рассеяние.....	55
4. Фононы. Нормальные моды. Одномерная цепочка атомов.....	56
5. Закон дисперсии. I-я зона Бриллюэна. Акустические и оптические моды.....	59
<b>Лекция 8 ФОНОНЫ</b>	<b>62</b>
1. Фонон как квазичастица. Квазиимпульс фонона.....	62
2. Одномерная цепочка разных атомов.....	64
3. Примеры фононов в реальных системах (3D).....	66
4. Оптика фононов.....	68
<b>Лекция 9 ПОЛЯРИТОНЫ. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТЕЛ</b>	<b>73</b>
1. Поляритоны.....	73
2. Неупругое рассеяние фотонов.....	74
3. Ангармонизм и время жизни фононов.....	76
4. Тепловые свойства твердых тел. Теплоемкость. Закон Дюлонга-Пти.....	77
<b>Лекция 10 ТЕПЛОЁМКОСТЬ</b>	<b>81</b>
1. Теплоемкость. Плотность состояний.....	81
2. Модель Дебая. Приближение при низких температурах. Теория Эйнштейна.....	84
3. Теплопроводность. Модели идеального и фононного газа.....	88
<b>Лекция 11 ЭЛЕКТРОНЫ В ТВЁРДОМ ТЕЛЕ</b>	<b>92</b>
1. Движение электронов в твердом теле. Проводимость, сопротивление, рассеяние электронов.....	92
2. Электронная теплопроводность.....	95
3. Эффект Холла.....	96
4. Электроны в периодическом потенциале. Теорема Блоха. Модель почти свободных электронов.....	98
<b>Лекция 12 ПРОВОДНИКИ И ИЗОЛЯТОРЫ</b>	<b>102</b>
1. Модель почти свободных электронов (продолжение).....	102
2. Модель сильно связанных электронов. Энергетические зоны в разных моделях.....	103
3. Проводники и изоляторы. Блоховские осцилляции.....	104
4. Дырки.....	105

## Лекция 1

### КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ

#### 1. Введение. Классификация конденсированных сред.

Что такое конденсированные среды (КС)?

Сильное межатомное или межмолекулярное взаимодействие, расстояние между атомами  $\sim 1 \text{ \AA}$  (0.1 нм).

К КС относятся *твердые тела, жидкости, мягкие среды* (не текут, но сильно деформируются).

##### Твердые тела:

- Кристаллы (упорядоченные, имеют трансляционную симметрию)
  - Обычные
  - Необычные / квантовые (длина волны де Бройля сравнима с межатомным расстоянием, атомы в кристалле начинают вести себя как квантовые частицы)
- Аморфные (неупорядоченные)

##### Жидкости (нет строгой теории):

- «нормальные» (текут):
  - «Простые» / ньютоновские
  - Неньютоновские (вязкость зависит от градиента скорости)
  - Жидкие кристаллы (текут, но есть порядок)
  - ...
- сверхтекучие (He)
  - бозонные ( $\text{He}^4$ )
  - фермионные ( $\text{He}^3$ )

##### Мягкие среды (без «простых» жидкостей):

- Жидкие кристаллы:
  - нематики
  - смектики
  - холестерики
- Полимеры
- Коллоиды (стабильные системы, но не растворы: частицы плавают в жидкости и не агрегируются, гравитация их не осаждает)
  - пены
  - эмульсии...
- Сыпучие тела
- Био

## 2. Масштабы, размерность.

### Масштабы:

- Макрообъекты, характерный размер  $L > 100$  нм:
  - *монокристаллы, поликристаллы (микроструктуры)*
- Мезообъекты (нано-),  $0.1 \text{ нм} \ll L \ll 100 \text{ нм}$  (квантово-размерные эффекты, большая поверхность)

Мезо (Макро) – свойства (не) зависят от размера.

### Размерность:

- 3D
- 2D – квантовые ямы, тонкие пленки – *графен*, ...
- 1D – нити, (нано)трубки – *проводниковые полимеры*
- 0D – квантовые точки – *цветное стекло*

### Примеры:

- 2D: Графен (рис. 1.1) – графитовый монослой (чистый углерод), который удалось получить и описать в публикации «Гейм А.К., Новоселов К.С. *Science*, 2004», за которую дали *Нобелевскую премию по физике 2010 г.*

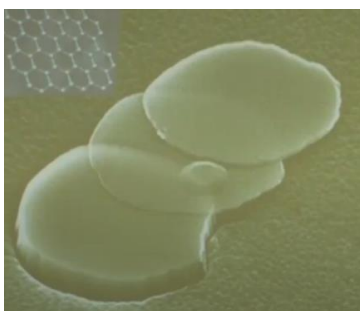


Рис.1.1 Чешуйки графена (фотография со сканирующего микроскопа).

- 2D пленки Ленгмюр-Блоджетт (рис. 1.2), ~1920: монослои молекул (*Нобелевская премия 1932*)

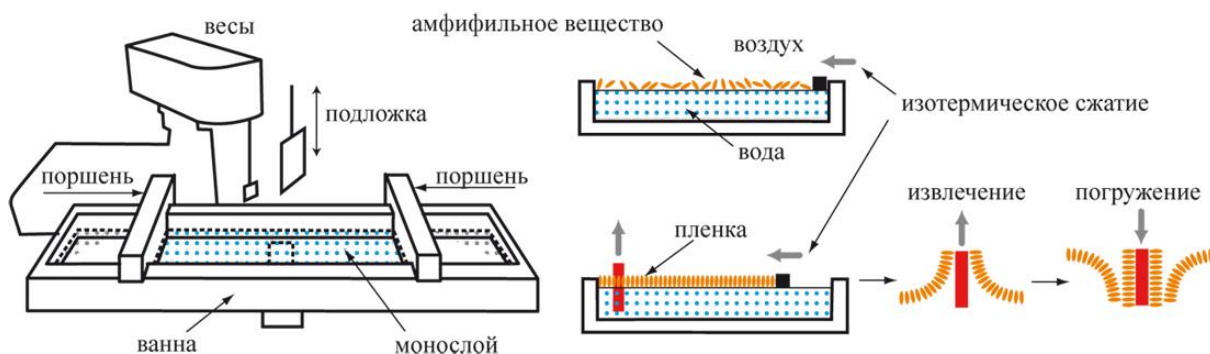


Рис.1.2 Принципиальная схема получения плёнок Ленгмюра — Блоджетт.

На монослойных пленках Ленгмюра-Блоджетт разрабатываются органические полевые транзисторы.

- 1D:  $\pi$ -сопряженные полимеры

В 70-е была открыта высокая проводимость в пленках полимеров с сопряженными связями (рис. 1.3). Сопряженные полимеры сочетают свойства пластиков и полупроводников.

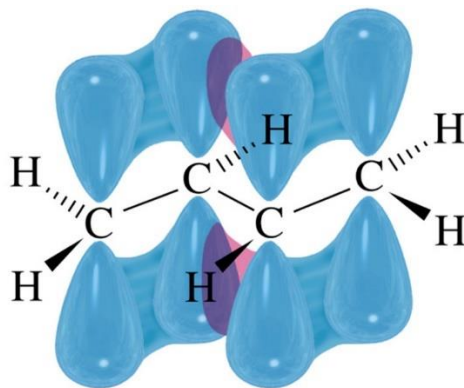


Рис.1.3 Формирование сопряжённой системы  $\pi$ -электронов в цепочке углеродных атомов.

- Древнейшем (Древний Рим) «наноизделием» с квантовыми точками (0D) является стекло с внедренными частицами-квантами металла размеров в несколько нанометров (рис. 1.4).

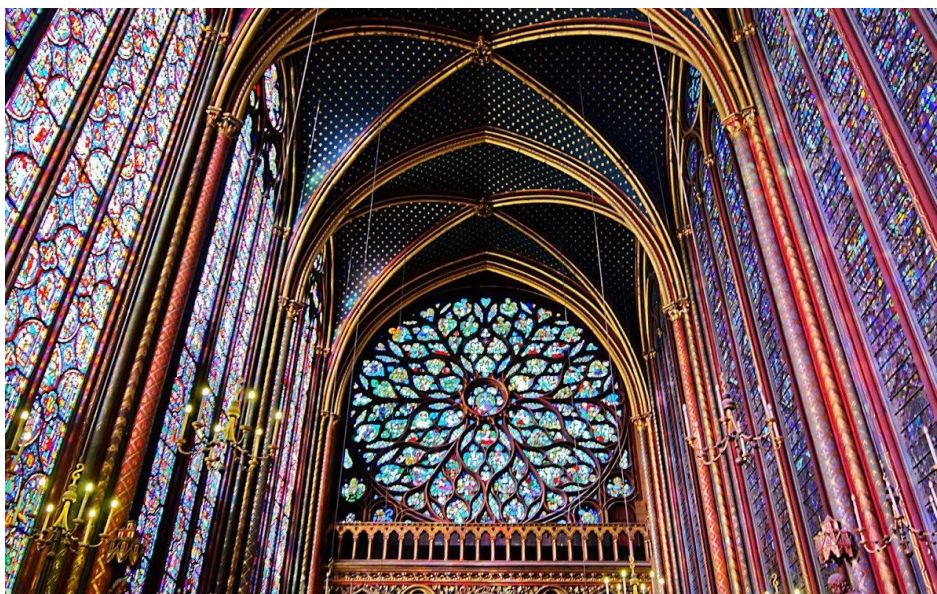
Эффект: в зависимости от типа освещения разный цвет, что связано с плазмонными резонансами внедренных частиц.



Рис.1.4 Кубок Ликурга (*Lycurgus cup*) IV до н.э. Британский музей, Лондон.



- Первые нанотехнологии: средние века (квантовые точки, 0D)



*Рис.1.5 Витражи Сен-Шапель, Париж.*

- Квантовые точки, Bell Labs, 1988

Разный размер точек дает разный цвет за счет квантово-размерного эффекта (рис. 1.6).



*Рис.1.6 CdSe диаметр 2-5 нм.*

### **3. Структуры и свойства конденсированных сред.**

Свойства конденсированных сред:

- Механические
- Тепловые
- Электрические
- Магнитные
- Оптические
- Диэлектрические



Пример классификации КС по электрическим свойствам:

- Диэлектрики
- Полупроводники
- Металлы
  - нормальные (состояние)
  - сверхпроводящие (состояние)
    - Первого рода
    - Второго рода

Фазовые переходы в КС:

- Плавление
- Сегнетоэлектричество
- Ферромагнетизм
- Сверхпроводимость
- Сверхтекучесть

Рассмотрим вроде бы простую жидкость – воду, тем не менее было открыто более 10 фаз (рис. 1.7).

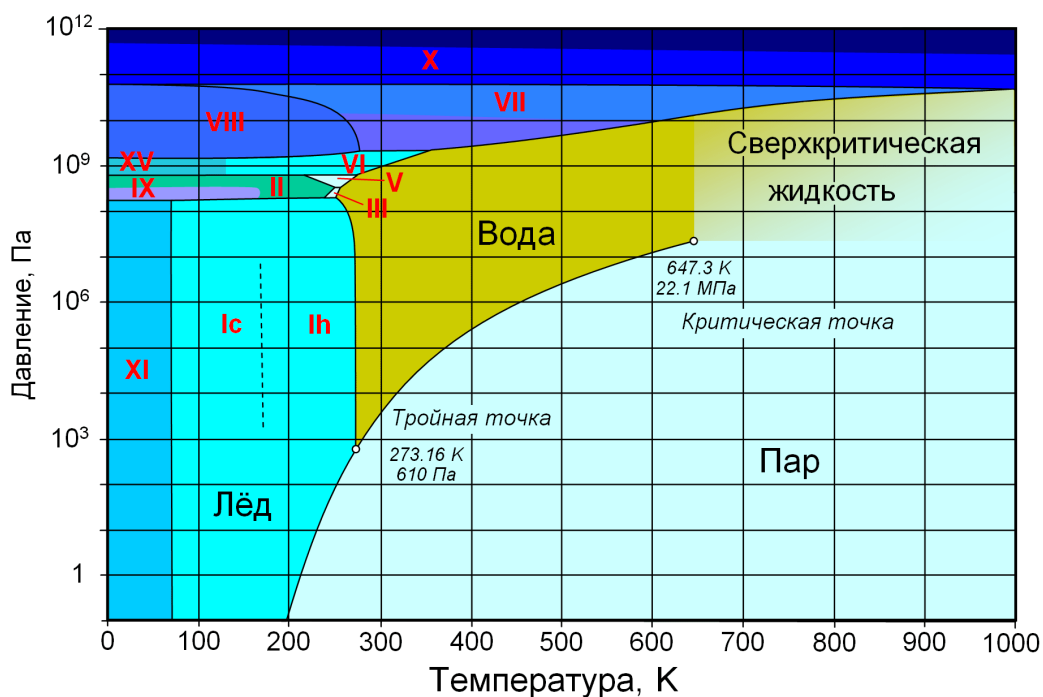


Рис.1.7 Диаграмма состояния воды.

Зная структуру молекулы, мы не можем предсказать, описать поведение большого количества сильно взаимодействующих друг с другом частиц. Свойства жидкости макроскопически.

Пример сложного фазового поведения: органическое вещество - олиготиофен Dec-4T-Dec (рис. 1.8) - при низких температурах является кристаллом, при высоких находится в жидком состоянии, а между – в жидкокристаллическом.

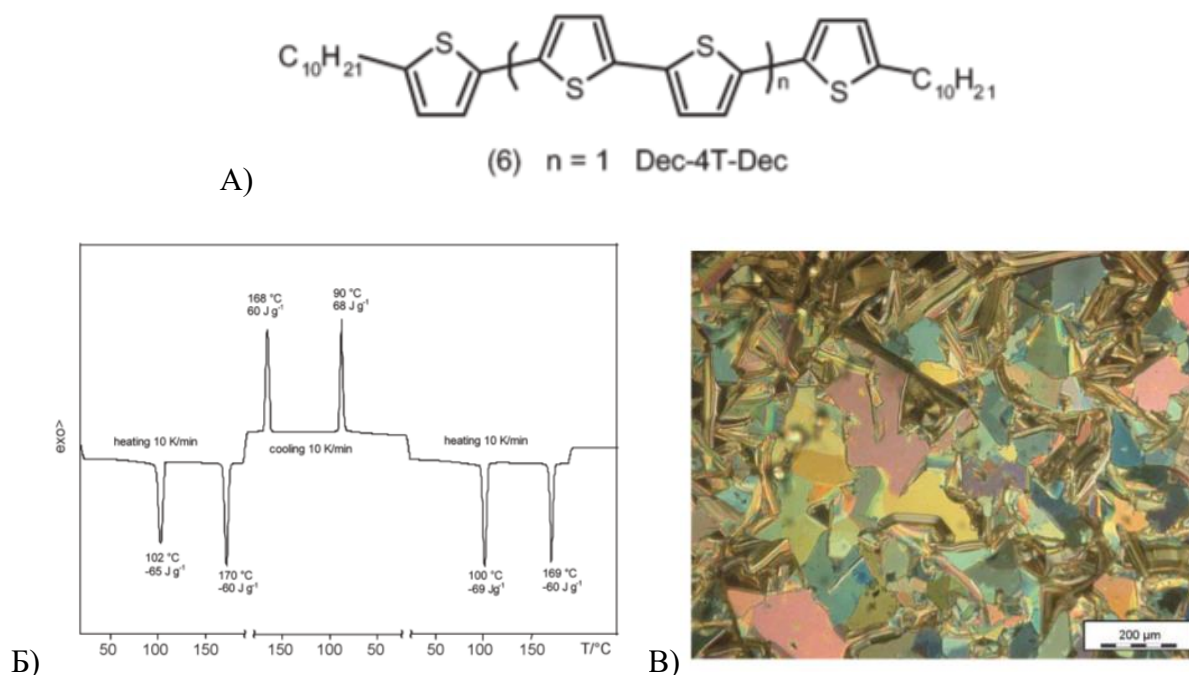


Рис.1.8 а) Олиготиофен Dec-4T-Dec, б) термограмма дифференциальной сканирующей калориметрии, в) фотография упорядоченной ЖК фазы с поляризационного микроскопа [J. Mater. Chem. 13, 197-202 (2003)].

### Дефекты и свойства твердых тел

Во многих случаях свойства тел, которые нам интересны, связаны с дефектами. Например:

- Лазерные кристаллы (матрица, в которой есть активный ион)
- Пластичность металлов (металлы поликристалличны)
- Допированные полупроводники (малые добавки (уровень допирования:  $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$ )\* другого вещества определяют свойства)
- Фоторефрактивный эффект (изменение показателя преломления под действием света)
- ...

\*Наиболее чистые среды: кристаллы Si примеси 6(9) или  $10^{-6}$

Дефекты определяют свойства кристаллов. Известное выражение W. Pauli “*God has created crystals, surfaces are the work of the devil.*” означает, что свойства поверхности сильно отличаются от объемных свойств и являются более сложными.

Существуют ковалентные и молекулярные кристаллы. Ковалентные кристаллы устроены на сильных химических связях и более просты в изучении.

#### 4. Конденсированные среды в науке.

Нобелевские премии по конденсированным средам:

- 1913 Каммерлиг-Онес, жидкий гелий
- 1914 Лауэ, дифракция рентгеновских лучей на кристаллах
- 1915 Брэгг-Брэгг, структура кристаллов на основе рентгеновских лучей
- 1944 Раби, ядерный магнитный резонанс
- 1952 Блох, Парсел, прецизионный ЯМР
- 1956 Шокли-Бардин-Браттейн, транзистор
- 1962 Ландау, теория сверхтекучести жидкого гелия
- 1970 Неель, анти- и ферромагнетизм
- 1972 Бардин-Купер-Шриффер, теория сверхпроводимости (БКШ)
- 1973 Джозефсон-Эсаки-Джайевер, туннельные явления
- 1977 Андерсон-Мотт-Флек, неупорядоченные системы (электрические и магнитные)
- 1978 Капица, сверхтекучесть  $\text{He}^4$
- 1982 Вильсон, теория критических явлений в фазовых переходах
- 1985 фон Клитцинг, квантовый эффект Холла
- 1986 Бинниг-Рорер-Руска электронный микроскоп и сканирующий туннельный микроскоп
- 1987 Беднорц-Мюллер, высокотемпературная сверхпроводимость
- 1991 Де Жен, жидкие кристаллы и полимеры
- 1994 Шалл, метод нейтронной дифракции
- 1996 Ли-Олишеров-Ричардсон, сверхтекучесть гелия-3
- 1998 Лафлин-Штермер-Цуи, дробный квантовый эффект Холла
- 2000 Алферов-Кремер-Килби, гетероструктуры и интегральные схемы
- 2003 Абрикосов-Гинзбург-Джакони, теория сверхпроводников
- 2007 Ферт-Грюнберг, гигантское магнетосопротивление
- 2009 Бойл-Смит, ПЗС сенсор
- 2010 Гейм-Новоселов, графен
- 2014 Асаки-Аmano-Накамура, синие светодиоды
- 2016 Костерлиц-Таулесс-Холдейн, «за теоретические открытия топологических фазовых переходов и топологических фаз материи»

Процент работ, связанных с КС, по отношению к общему числу:

- 27 премий за 115 лет – 23%
- 11 премий за 25 лет – 44%

В. Гинзбург сформировал список 30 основных физических проблем [1999, УФН, т. 169, с. 419], где жирным шрифтом выделены проблемы физики конденсированных сред:

1. Управляемая термоядерная реакция.
2. **Сверхпроводимость** при высокой и комнатной температурах.
3. **Металлический водород**. Другие экзотические субстанции.
4. **Двумерные электронные жидкости** (аномальный эффект Холла и пр.).
5. Некоторые **проблемы твердого тела** (гетероструктуры в полупроводниках, квантовые ямы и точки, зарядовые и спиновые волны, мезоскопия и прочее).
6. **Фазовые переходы второго рода** и связанные с ними эффекты (охлаждение до сверхнизких температур, Бозе-Эйнштейновский конденсат в газах и др.).
7. **Поверхностная физика**. Кластеры.
8. **Жидкие кристаллы**. Ферроэлектрики. Ферротороики.
9. **Фуллерены. Нанотрубки**.
10. ...

#### Успехи физики конденсированных сред:

- Зонная теория
- Описание свойств простых кристаллов Si, Ge ...
- Расчеты некоторых свойств кристаллов (ДФТ), мягких сред (методы МД)
- Объяснение сверхпроводимости простых металлов
- ...

Что не может физика КС?

- Предсказать макросвойства из химической структуры даже обычных жидкостей (*органические растворители, вода*)
- Предсказать структуру молекулярных кристаллов по структуре молекул
- Объяснить высокотемпературную сверхпроводимость
- ...

### **5. Исследование и использование конденсированных сред**

#### Основные методы исследования структуры КС:

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

Разрешающая способность вышеперечисленных методов позволяет различать отдельные атомы в молекуле (рис. 1.9).

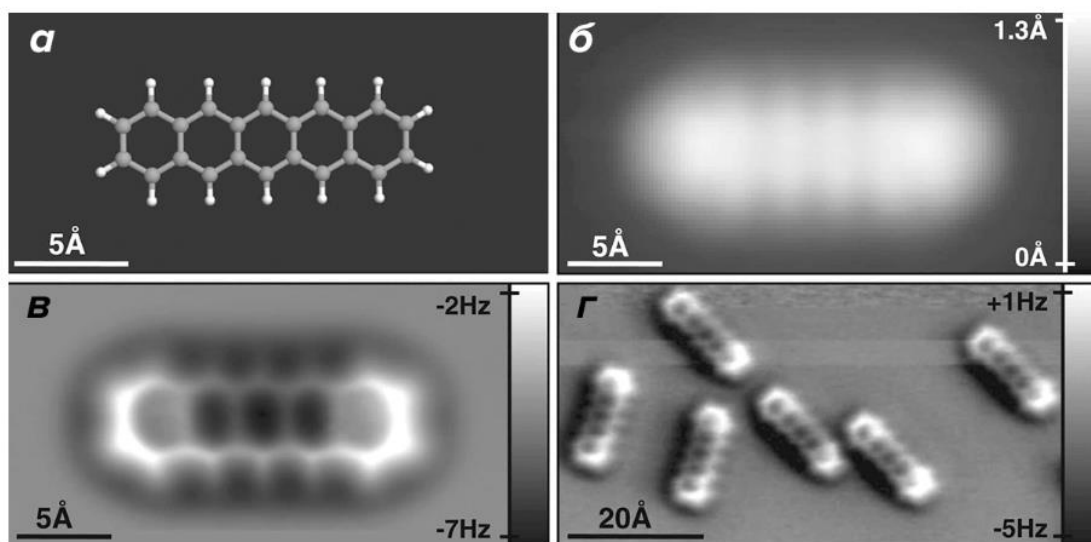


Рис.1.9 Пентацен. а — Модель молекулы пентацена. б — СТМ-изображение единичной молекулы пентацена. в и г — АСМ-изображения этой молекулы.

#### Оптические методы исследования КС:

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

#### **6. План курса**

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

## Лекция 2

### ФИЗИКА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

- ❖ Ковалентная связь. Метод молекулярных орбиталей. Метод валентных связей. Гибридизация орбиталей.
- ❖ Межмолекулярные связи.

*Литература:*

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

#### **1. Физика химических связей. Ковалентная связь. Метод молекулярных орбиталей.**

Robert Sanderson Mulliken (1896-1986) получил *Нобелевскую премию по химии 1966 г.* «за фундаментальную работу по химическим связям и электронной структуре молекул, проведенную с помощью метода молекулярных орбиталей».

Атомная орбиталь есть атомная волновая функция.

Рассмотрим образование молекулы водорода (любой частицы с неспаренным спином), используя квантовую физику (теория возмущений).

Метод МО для иона  $H_2^+$

$$H_{aa} = \int \varphi_a \mathcal{H} \varphi_a dv, \quad H_{ab} = \int \varphi_a \mathcal{H} \varphi_b dv \quad \text{и т. д.} \quad (1)$$

Так как  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$  – эквивалентные атомные орбитали для двух атомов, то  $H_{aa} = H_{bb}$  и  $H_{ab} = H_{ba}$ . Поэтому:

$$E_{g,u} = (1 \pm S_{ab})^{-1} (H_{aa} \pm H_{ab}) \quad (2)$$

Гамильтониан системы  $H_2^+$  состоит из оператора кинетической энергии, потенциала притяжения к ядрам и потенциала отталкивания между двумя ядрами. В атомных единицах получим:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \quad (3)$$

Интеграл перекрытия – скалярное произведение волновых функций:

$$S_{ab} = e^{-R} \left( 1 + R + \frac{R^2}{3} \right) \quad (4)$$

Резонансный интеграл – недиагональный матричный элемент оператора взаимодействия:



$$\beta = H_{ab} = e^{-R} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{2} - \frac{7R}{6} - \frac{R^2}{6} \right) \quad (5)$$

$$H_{aa} = -\frac{1}{2} + e^{-2R} \left( 1 + \frac{1}{R} \right) \quad (6)$$

Зависимость энергии от расстояния

$$\text{Энергия Хартри } E_H = 2R = 27.2 \text{ эВ} \quad (7)$$

$$\text{Полная энергия } E_{g,u} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}} \quad (8)$$

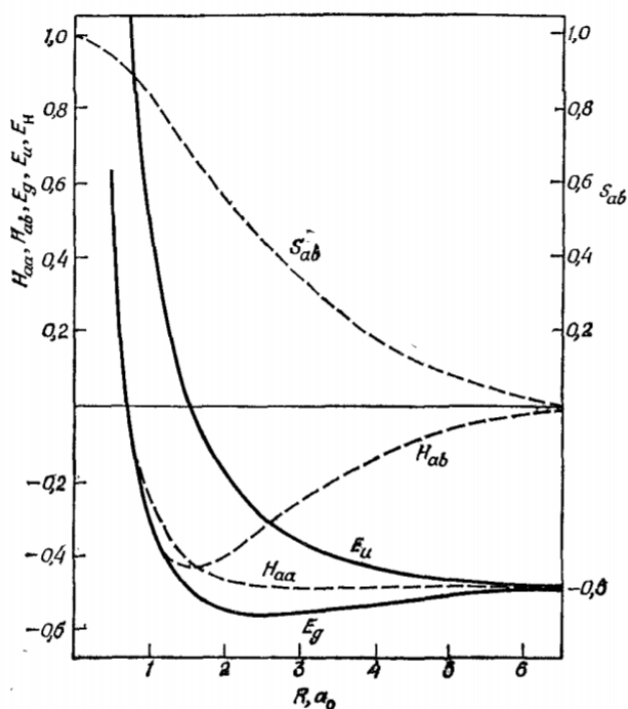


Рис.2.1 Функции  $S_{ab}$ ,  $H_{aa}$  и  $H_{ab}$ , а также энергии МО ЛКАО в зависимости от межъядерного расстояния.

## 2. Метод валентных связей

Метод валентных связей для  $H_2$  был разработан Гайтлером и Лондоном в 1927 г.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_A(1) + \mathcal{H}_B(2) + V = H_0 + V \quad (9)$$

$$\mathcal{H}_A(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} \quad (10)$$

$$\mathcal{H}_B(2) = -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}} \quad (11)$$

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

$$\langle \varphi_a | \varphi_a \rangle = \langle \varphi_b | \varphi_b \rangle = 1 \quad (13)$$

$$\langle \varphi_a | \varphi_a \rangle = S \quad (14)$$

$$\psi = \varphi_a(1)\varphi_b(2) \quad (15)$$

Энергия притяжения:

$$\langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) | V | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle = \frac{e^2}{R} + V_{ee} - 2 \langle \varphi_b(2) | \frac{1}{r_{a2}} | \varphi_b(2) \rangle \approx -0.25 \text{ эВ} \quad (16)$$

Экспериментальная энергия диссоциации: 4.75 эВ (!)

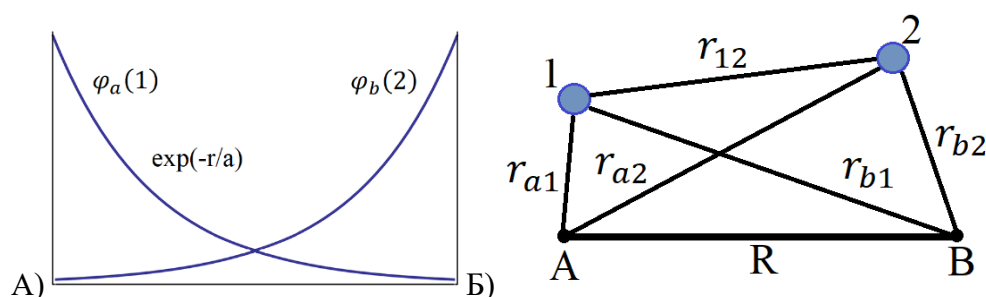


Рис.2.2 а) Вид волновых функций, б) координаты для молекулы водорода.

Гайтлер и Лондон предложили:

$$\psi \sim \varphi_a(1)\varphi_b(2) \pm \psi = \varphi_a(2)\varphi_b(1) + |I\rangle \pm |II\rangle \quad (17)$$

$$\langle I | II \rangle = S^2 \quad (18)$$

$$\langle I | I \rangle = \langle II | II \rangle = 1 \quad (19)$$

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (20)$$

$$H = H_0 + V \quad (21)$$

$$H_0|I\rangle = E_0|I\rangle = 2R|I\rangle, \quad 2R = 26.2 \text{ эВ} \quad (22)$$

$$\langle I | V | I \rangle \equiv Q \quad \text{кулоновский интеграл} \quad (23)$$

$$\langle I | V | II \rangle \equiv A \quad \text{обменный интеграл} \quad (24)$$

$$|\psi\rangle = c_1|I\rangle + c_2|II\rangle \quad (25)$$

$$H|\psi\rangle = c_1H_0|I\rangle + c_2H_0|II\rangle + c_1V|I\rangle + c_2V|II\rangle = E|\psi\rangle \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \langle I | H | \psi \rangle &= c_1 \langle I | H_0 | I \rangle + c_2 \langle I | H_0 | II \rangle + c_1 \langle I | V | I \rangle + c_2 \langle I | V | II \rangle = \\ &= c_1 E + c_2 E S^2 \end{aligned} \quad (27)$$

$$\langle I|H|\psi \rangle: c_1 E_0 + c_2 E_0 S^2 + c_1 Q + c_2 A - c_1 E - c_2 E S^2 = 0 \quad (28)$$

$$\langle II|H|\psi \rangle: c_2 E_0 + c_1 E_0 S^2 + c_2 Q + c_1 A - c_2 E - c_1 E S^2 = 0 \quad (29)$$

$$\langle I|H|\psi \rangle: c_1 (E_0 + Q - E) + c_2 (E_0 S^2 + A - E S^2) = 0 \quad (30)$$

$$\langle II|H|\psi \rangle: c_1 (E_0 S^2 + A - E S^2) + c_2 (E_0 + Q - E) = 0 \quad (31)$$

$$E = E_0 + \frac{Q \mp A}{1 \mp S^2} \approx 2R + Q \mp A \quad (S \approx 0) \quad (32)$$

$$\begin{aligned} Q = \langle I|V|I \rangle &\geq \langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) \left| -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right| \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle \approx \\ &\approx \frac{e^2}{R} - 2e^2 \int d^3r_2 \frac{\varphi_b(2)^2}{r_{a2}} + V_{ee} = 0.25 \text{ эВ} \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} A = \langle I|V|II \rangle &\geq \langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) \left| -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right| \varphi_a(2)\varphi_b(1) \rangle \approx \\ &\approx \frac{e^2}{R} S^2 - 2e^2 S \int d^3r_2 \frac{\varphi_b(2)\varphi_a(2)}{r_{a2}} + V_{ee} = 2.9 \text{ эВ} \end{aligned} \quad (34)$$

Метод валентных связей для  $\text{H}_2$  (Гайтлера-Лондона)

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

Учёт спина

- ВФ должна быть антисимметрична по перестановке электронов (фермионов)
- $\psi \sim (|I \rangle + |II \rangle)(\uparrow\downarrow)$  для  $S = 0$ , синглетное состояние
- $\psi \sim (|I \rangle - |II \rangle)(\uparrow\uparrow)$  для  $S = 1$ , триплетное состояние

Зависимость энергий от  $R$

$$E_{\pm} = E_0 + \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2} \quad (35)$$

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

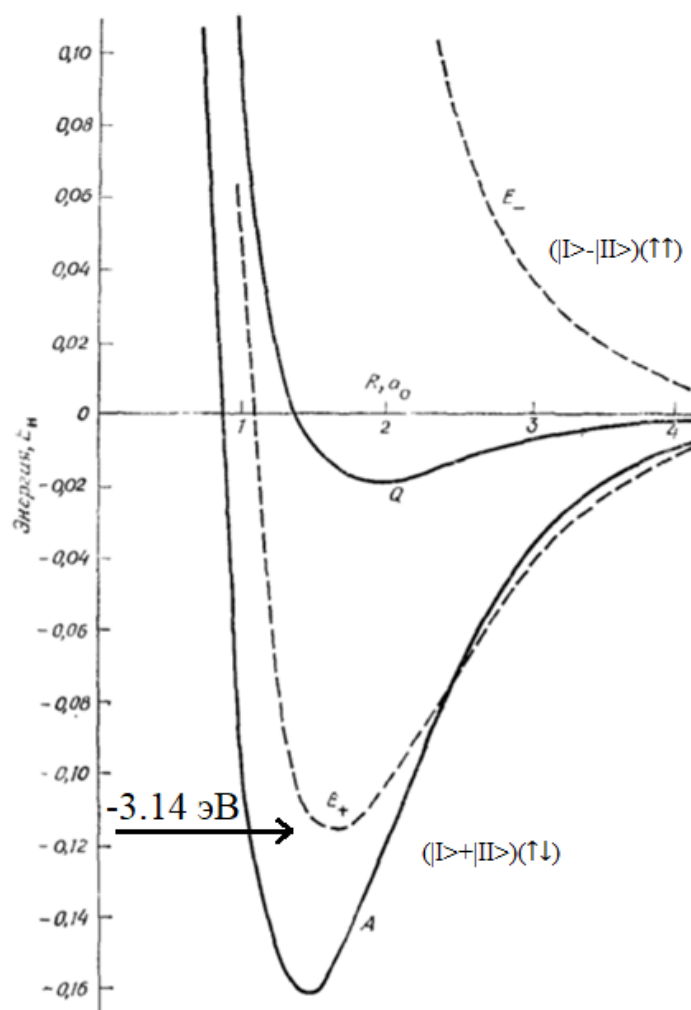


Рис.2.3 Энергетические вклады по теории Гайтлера-Лондона.

Энергия связи в  $H_2$  по различным оценкам:

- $Q = -0.25$  эВ
- $Q + A = -3.14$  эВ
- $-3.76$  эВ с учетом сжатия орбиталей:  $\exp(-kr/a)$
- $-4.02$  эВ с учетом сил Ван-дер-Ваальса
- $-4.1$  эВ с учетом ионного вклада
- Эксперимент:  $-4.75$  эВ (ближе всего 50-членная волновая функция)

## Лекция 3

### ФИЗИКА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

#### 1. Метод валентных связей (продолжение). Гибридизация орбиталей

Лайнус Полинг (1901-1994) получил *Нобелевскую премию 1954 года* «за изучение природы химической связи и его применение к объяснению строения сложных молекул», также он занимался:

- гибридизация
- шкала электроотрицательности
- открытие  $\alpha$ -спирали и  $\beta$ -листа белков (отец молекулярной биологии)
- витамины

Орбитали s типа и p типа могут складываться, и образуется гибридизованная орбиталь (4 орбитали).

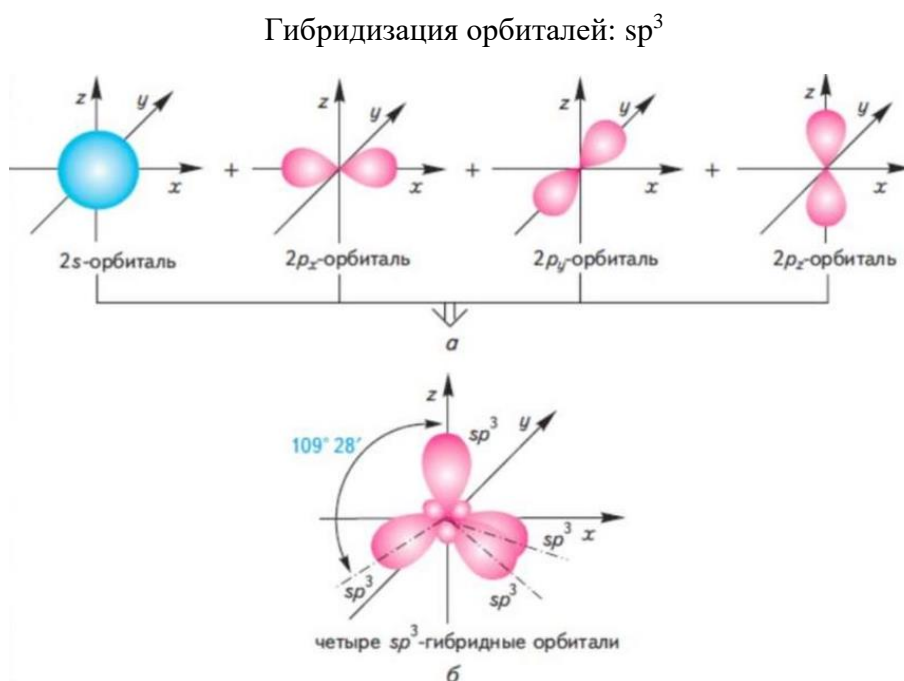


Рис.3.1 Строение атома углерода в  $sp^3$ -гибридизации: а) схема образования гибридных  $sp^3$ -орбиталей, б) взаимное расположение орбиталей при  $sp^3$ -гибридизации.

Гибридизация:

- направленная связь
- более сильная

Пример гибридизации  $sp^3$ : алмаз (рис. 3.2), который имеет температуру плавления  $T_m=3559$  С.

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

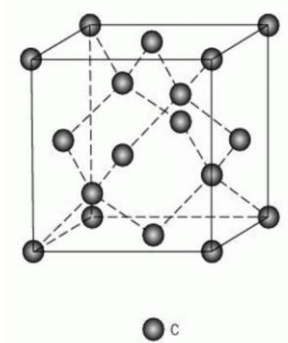


Рис.3.2 Кристаллическая структура алмаза.

Гибридизация орбиталей:  $sp^2$

$sp$ -гибридизованные орбитали образуют  $\sigma$ -связь (рис. 3.3).

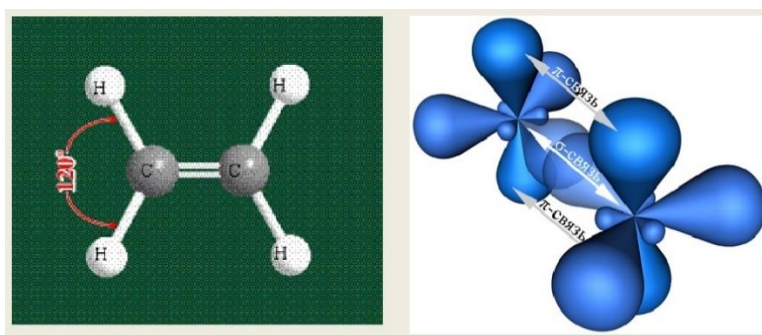


Рис.3.3 Этилен  $CH_2=CH_2$ , напоминание:  $\sigma$  и  $\pi$ -связи.

Пример  $sp^2$ : наноуглерод (рис. 3.4).

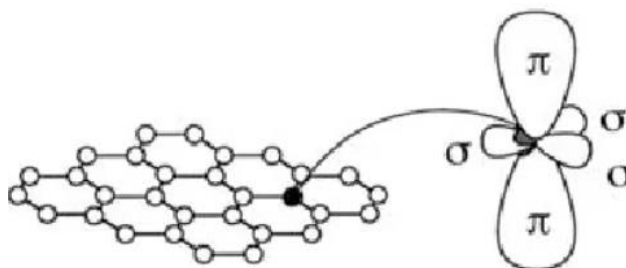


Рис.3.4 Графен.

$\pi$ -делокализация обуславливает полупроводниковые свойства.

#### Органическая электроника:

- Органические солнечные батареи (OSC)
- Светоизлучающие диоды (OLED) и транзисторы (OLET)
- Транзисторы и логические элементы
- Сенсоры
- Гибкие дисплеи



## 2. Сравнение метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей. Ковалентно-ионная связь.

Сравнение методов валентных связей (ВС) и молекулярных орбиталей (МО)  
(Гайтлер и Лондон vs Хунд, Малликен, Слэйтер и Леннард-Джонс)

### Принципиальное различие:

Метод валентных связей (ВС)

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

Метод молекулярных орбиталей (МО)

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

Ионный вклад в волновую функцию основного состояния

ВС (простейший случай):

$$\psi_{\text{ВС}} \sim \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1) \quad (36)$$

МО:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{МО}} &\sim [\varphi_a(1) + \varphi_b(1)][\varphi_a(2) + \varphi_b(2)] = \\ &= \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1) + \varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2) = \psi_{\text{ВС}} + \text{ионный вклад} \end{aligned} \quad (37)$$

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

Комбинация двух методов –  $\text{ВС} + \lambda(\text{МО} - \text{ВС})$ :

$$\psi \sim \psi_{\text{ВС}} + \lambda[\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2)] \quad (38)$$

$$0 < \lambda < 1, \quad \text{варьируемый параметр}$$

Ковалентно-ионная связь

Таблица 1 Доля ионного характера связей Н-Х в молекулах галогидоводородов  
[Коулсон].

Молекула	HF	HCl	HBr	HI
Доля ионного характера связи (в %)	43	17	11	5
$\lambda$	0.77	0.45	0.36	0.23

Кристаллы [Киттель]:

- LiF –  $\lambda \sim 0.92$
- NaCl –  $\lambda \sim 0.94$
- RbF –  $\lambda \sim 0.96$

### 3. Ионная связь. Металлическая связь.

#### Ионная связь

Ионная связь (рис. 3.5) возникает при большой разности электроотрицательностей атомов.

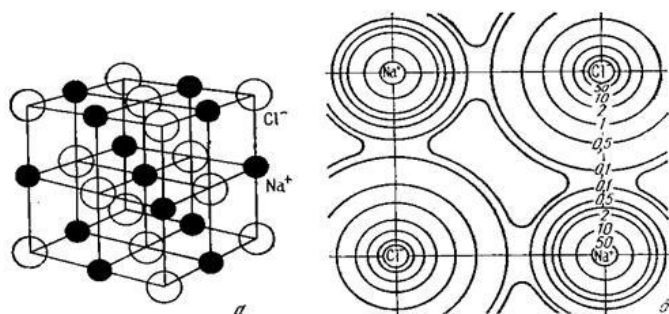


Рис.3.5 а) Структура кристалла NaCl, б) схема распределения электронной плотности в NaCl.

Взаимодействие между двумя ионами:

$$U_i = z_i e^2 \sum \frac{z_j}{r_{ij}} \text{ без учета отталкивания ближайших ионов} \quad (39)$$

$r_{ij}$  – расстояние между  $i$  и  $j$ ,  $r_0$  – межионное расстояние.

$$U_i = \frac{z_i e^2}{r_0} \sum \frac{z_j}{r_0/r_{ij}} = \frac{z_i e^2}{r_0} M \text{ – постоянная Маделунга} \quad (40)$$

Постоянная Маделунга  $M$  описывает соседние ионы, кристаллическую структуру.

$$M_{NaCl} = \sum_{j,k,l=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^{j+k+l}}{\sqrt{j^2 + k^2 + l^2}} \quad (41)$$

Таблица 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

Потенциальная энергия:

$$U'_i = U_i + \lambda \exp\left(-\frac{r_{ij}}{r_0}\right) \quad (42)$$

$$U_{tot} = NU'_i \quad (43)$$

Таблица 3 Значения энергии связи.

Кристалл	Расстояние между ближайшими соседями, А	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	2.829	-182.6 [-185.3]	- 178.6±7.7 эВ
NaBr	2.989	-173.6 [-174.3]	-169.2
NaI	3.237	-163.2 [-162.3]	-156.6

1 ккал/моль=4.2 кДж/моль=1/23 эВ

### Металлическая связь

Валентные электроны делокализованы (рис. 3.6) → понижение энергии → химическая связь.

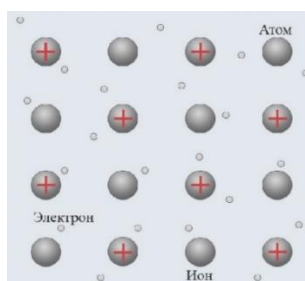


Рис.3.6 Металлическая связь.

#### 4. Резонансные структуры, разложение по конфигурациям. Примеры расчета МО молекулы

Улучшением методов в современной квантовой химии являются резонансные структуры у ВС и разложение по конфигурациям у МО ЛКАО.

Метод МО значительно более распространен в квантовой химии.

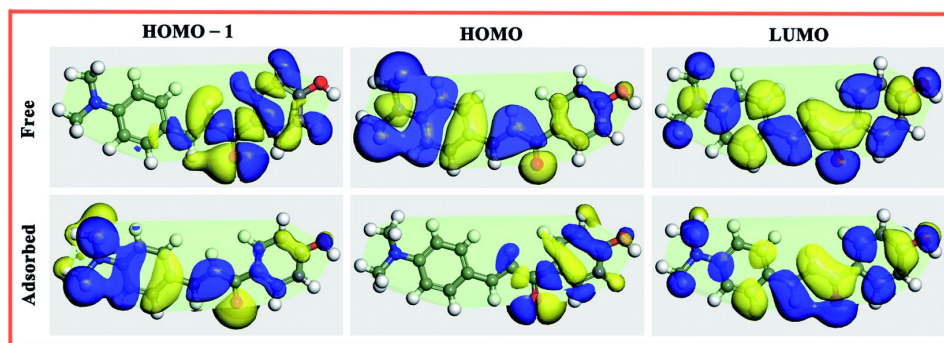


Рис.3.7 Примеры расчета МО молекулы: HOMO – высшая заполненная МО, LUMO – низшая вакантная МО.

#### 5. Межмолекулярные связи. Ван-дер-ваальсовы силы.

Молекулы – «острова» электронной плотности, так как энергии связи внутри молекулы и между молекулами очень сильно отличаются, между молекулами электронная плотность маленькая.

Межмолекулярные силы: Ван-дер Ваальсовы, диполь-дипольные

- Дисперсионные (лондоновские): нейтральные атомы, молекулы, нет стат. диполя

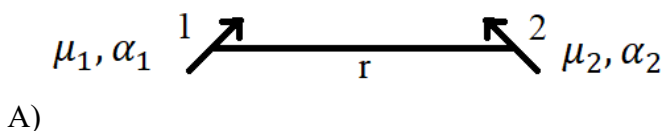
$$\sim \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \sim 10 \text{ мЭВ} \sim kT$$

- Индукционные (стат. диполь – атом)

$$\sim \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{r^6}$$

- Ориентационные (стат. диполи): полярные молекулы, HCl

$$\sim \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$$



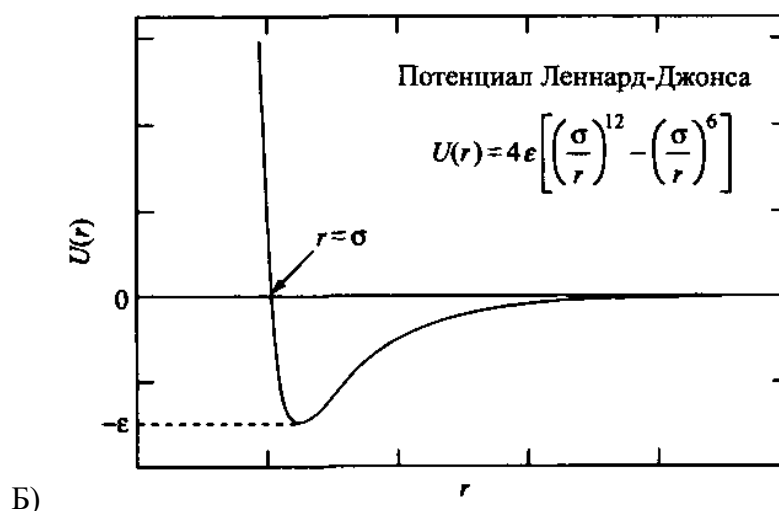


Рис.3.8 а) Схема взаимодействия двух молекул с дипольными моментами  $\mu_1, \mu_2$  и поляризуемостью  $\alpha_1, \alpha_2$ , б) Потенциал Леннарда-Джонса, 6-12 (John Lennard-Jones, 1924).

Межмолекулярные силы:

- Водородная связь ( $\text{H} \cdots \text{O}$ ,  $\text{H} \cdots \text{N}$ , ...)  $\sim 0.1$  эВ (рис. 3.9а)
- Ион-дипольные связи (рис. 3.9б)

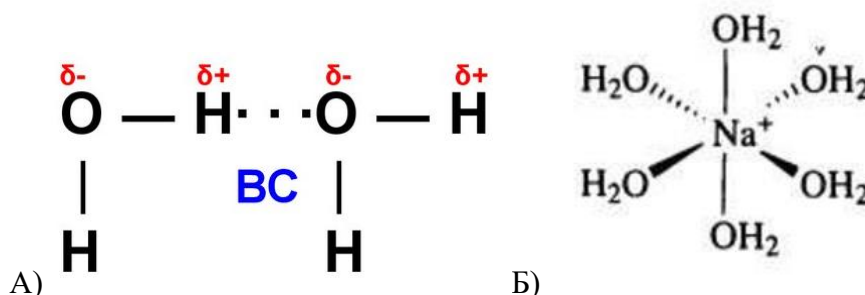


Рис.3.9 а) Водородная связь б) ион-дипольная связь.

## 6. Энергии связи при различных взаимодействиях

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

Энергии связи различных веществ:

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

Таблица 4 Сравнение температур плавления различных элементов и соединений.

Соединение	$T_m, ^\circ\text{C}$	Комментарии
Ne	-249	Только дисперсионная
O <sub>2</sub>	-218	
N <sub>2</sub>	-210	
HCl	-114	D-D
He	-112	Только дисперсионная
NH <sub>3</sub>	-78	Н-связь
CO <sub>2</sub>	-56	
Br <sub>2</sub>	-7	
H <sub>2</sub> O	0	Н-связь
I <sub>2</sub>	114	
NaCl	801	Ионная
Au	1065	Металлическая
C (графит)	3427	Ковалентная

Контрольные вопросы:

- Что такое молекулярная орбиталь?
- Что такое гибридизация орбиталей? Какого типа гибридизации вы знаете?
- В чем сходства и различия методов молекулярных орбиталей и валентных связей? Какие связи они описывают?
- В чем причины различия энергий ковалентной, ионной и металлических связей?
- Какова характерная энергия межмолекулярных связей?

## 7. Кристаллы. Элементарная и примитивная ячейка кристалла

### СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

- ❖ Кристаллическая решетка. Элементарная ячейка. Примитивная ячейка. Решетки Браве.
- ❖ Элементы симметрии. Точечная симметрия.

Литература:

- Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978

Различные типы межмолекулярных связей:

- Алмаз: ковалентная (рис. 3.10а)
- Кварц: ковалентно-ионная (рис. 3.10б)
- Висмут: металлическая (рис. 3.10в)



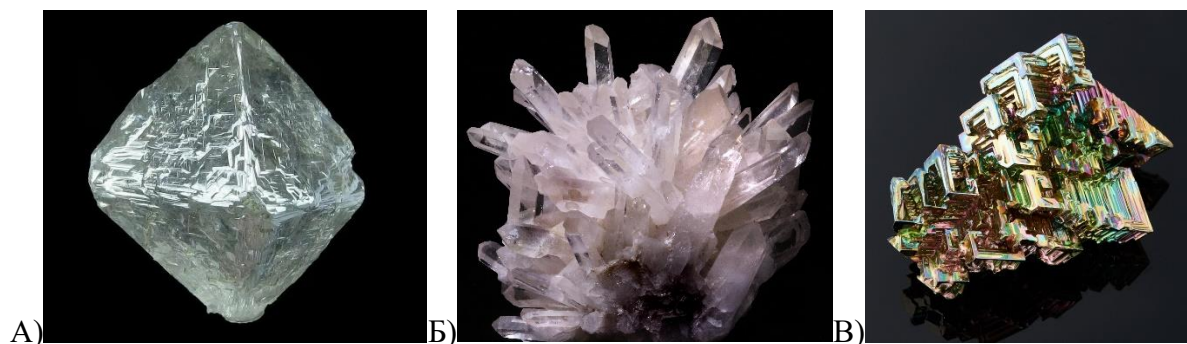


Рис.3.10 Примеры неорганических кристаллов: а) алмаз, б) кварц, в) висмут.

Существуют органические полупроводниковые кристаллы, изучением которых занимаются и в МГУ.

**Идеальный кристалл** определяется трансляционной симметрией (рис. 3.11), бесконечным повторением одной структурной единицы – элементарной ячейки).

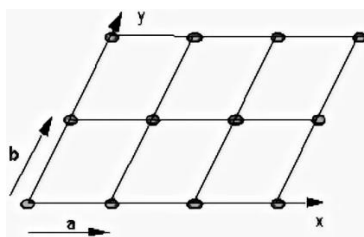


Рис.3.11 Трансляционная симметрия.

Трансляционная симметрия связана с перемещением в пространстве на вектора, кратные периодам решетки.

$T$  – вектор трансляции,  $a$  и  $b$  – основные векторы трансляций:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} = \mathbf{r} + \mathbf{T} \quad (44)$$

Картины Маурица-Эшера (рис. 3.12) являются примером структур, обладающих трансляционной симметрией.

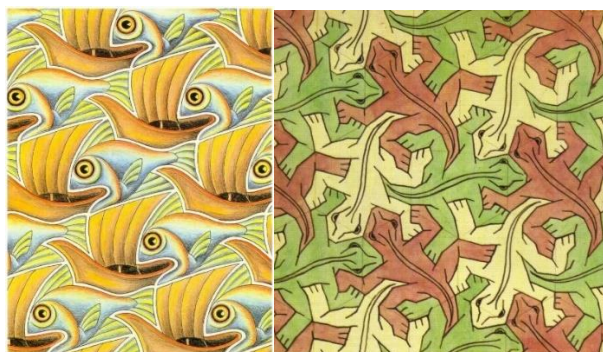


Рис.3.12 Картины Маурица Эшера.

## Лекция 4

### КРИСТАЛЛЫ

#### 1. Элементарная и примитивная ячейка кристалла (продолжение). Ячейка Вигнера — Зейтца

Структура (рис. 4.1) определяет свойства и является комбинацией двух вещей:

**Базис** — координаты атомов в элементарной ячейке (атомы, привязанные к кристаллической решетке);

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}, \text{ где } j = 1, \dots, M, \quad M - \text{число элементов базиса} \quad (45)$$

**Решетка** — математическая абстракция, набор точек, периодически расположенных в пространстве.

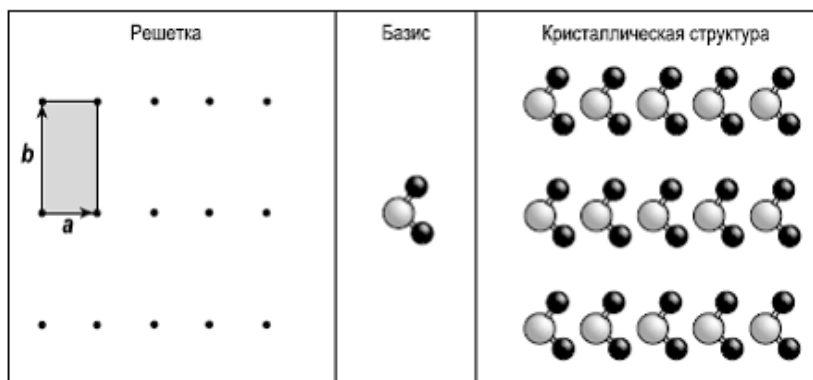


Рис.4.1 Кристаллическая структура = базис + решетка.

К каждой точке пространства «привязана» элементарная ячейка.

**Элементарная ячейка** — та ячейка, которую мы можем повторять бесконечно в пространстве; выбор ее неоднозначен.

#### Кристаллическая решетка

Какие ячейки примитивные на рис. 4.2? Ответ: 1, 2, 3.

Сколько точек решетки приходится на примитивную ячейку?

Объем элементарной ячейки:

$$V = ([\mathbf{a}\mathbf{b}\mathbf{c}]) \quad (46)$$

где  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  — вектора, задающие элементарную ячейку

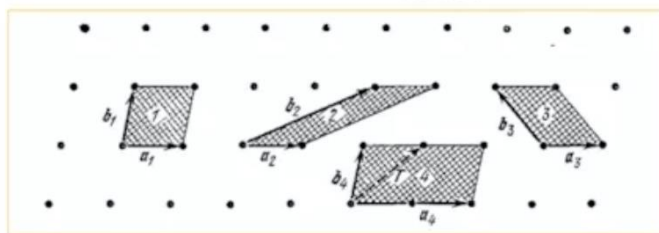


Рис.4.2 Разные способы выбора векторов примитивных трансляций и примитивных решеток.

**Примитивная ячейка** – элементарная ячейка минимального объема, содержит одну «точку» решетки и не является уникальной.

Другие способы выбора примитивной ячейки

Пример примитивной ячейки – **ячейка Вигнера-Зейтца**, которая важна в структурном анализе, так как фактически она дает нам элементарную ячейку в Фурье-пространстве (кристаллическая решетка – периодическая структура).

Ячейка Вигнера-Зейтца строится по определенным правилам: соединяем произвольную точку решетки прямыми линиями со всеми соседними точками, через середины этих линий проводим перпендикулярные линии (в 3D случае плоскости), ограниченная таким образом ячейка минимальной площади (объема) представляет собой примитивную ячейку Вигнера-Зейтца (рис. 4.3).

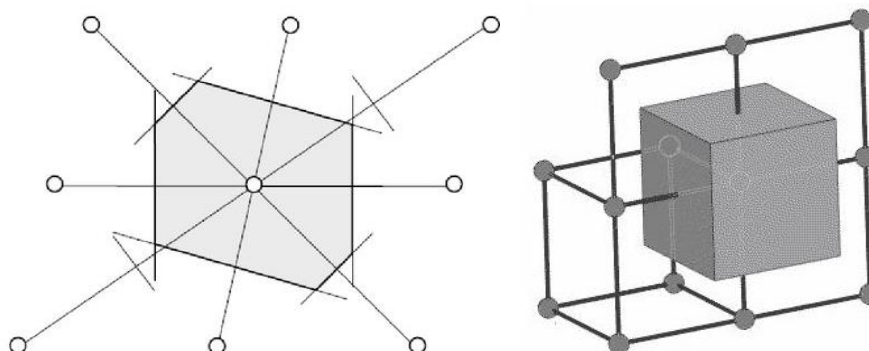


Рис.4.3 Примеры построения ячеек Вигнера-Зейтца.

## 2. Элементы симметрии кристаллов

**Элементы точечной симметрии кристаллов** – операции симметрии, которые переводят все точки в себя относительно какой-то точки, к этим элементам относятся оси и плоскости.

**Оси:** вращательная симметрия на угол  $\frac{2\pi}{n}$ ,  $n = 2, 3, 4, 6$

**Плоскости:** зеркальная симметрия,  $m$

Комбинация: вращение + отражение

Пример: инверсия =  $m + \frac{2\pi}{2}$

В 3D случае существует всего 32 группы точечной симметрии.

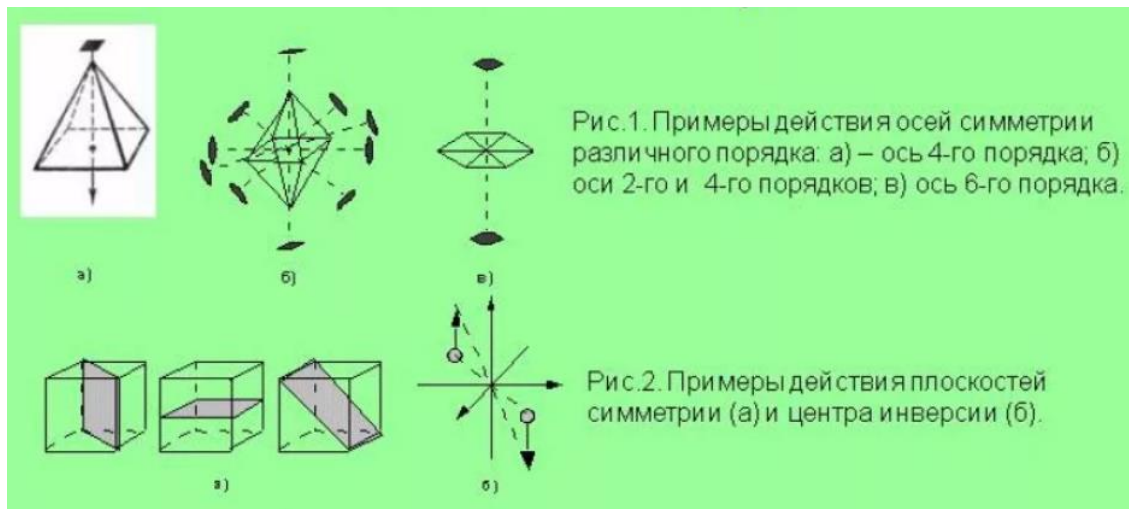


Рис.4.4 Примеры действия осей симметрии, плоскостей симметрии и центра инверсии.

Возможные оси симметрии кристаллических решеток

Ось 5-го порядка невозможна, так как полученная таким образом фигура не может заполнить все пространство!

Неточечные элементы симметрии:

- Плоскость скользящего отражения (трансляция + отражение)

Если кристалл обладает таким свойством, что все атомы, которые находятся в кристалле совмещаются при этой операции, то это плоскость скользящего отражения.

- Винтовая ось симметрии (трансляция + поворот)

Винтовая ось – ось симметрии бесконечного порядка.

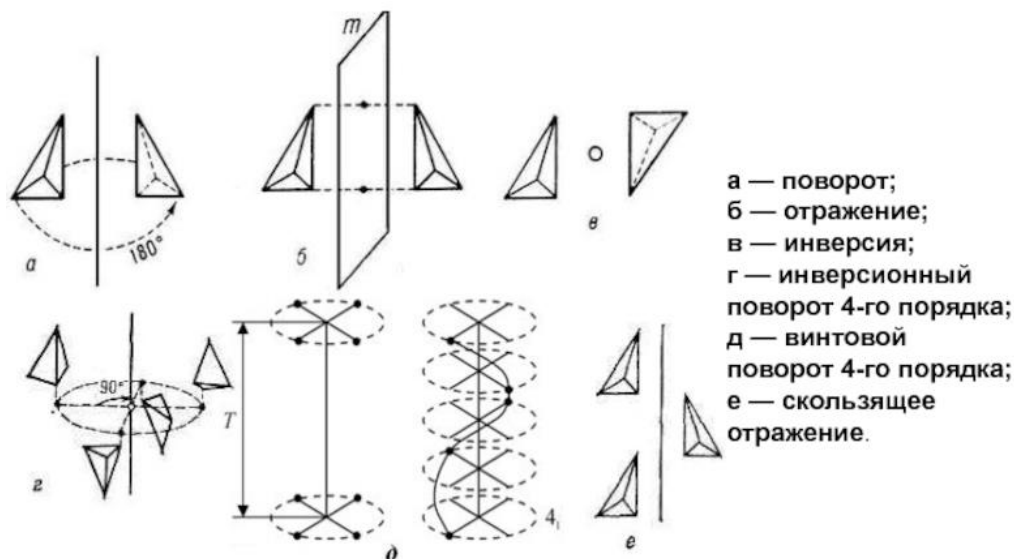


Рис.4.5 Простейшие операции симметрии кристаллов.

### Элементы симметрии: резюме

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

### Симметрия и свойства

#### Принцип Неймана (1885 г):

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

Другими словами, свойства кристалла не могут иметь симметрию ниже, чем точечная группа симметрии этой среды.

Знание структуры среды/кристалла, то есть симметричных свойств, помогает понять, какие свойства возможны, а какие нет.

### 3. Решётки Браве

Решетки Браве (трансляционная симметрия + точечная симметрия) -классификация кристаллических структур (решеток):

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

Таблица 5 Двумерные 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).

В 2D случае существует 5 решеток Браве (рис. 4.6), а в 3D случае существует 7 кристаллических классов и 14 решеток Браве (рис. 4.7).

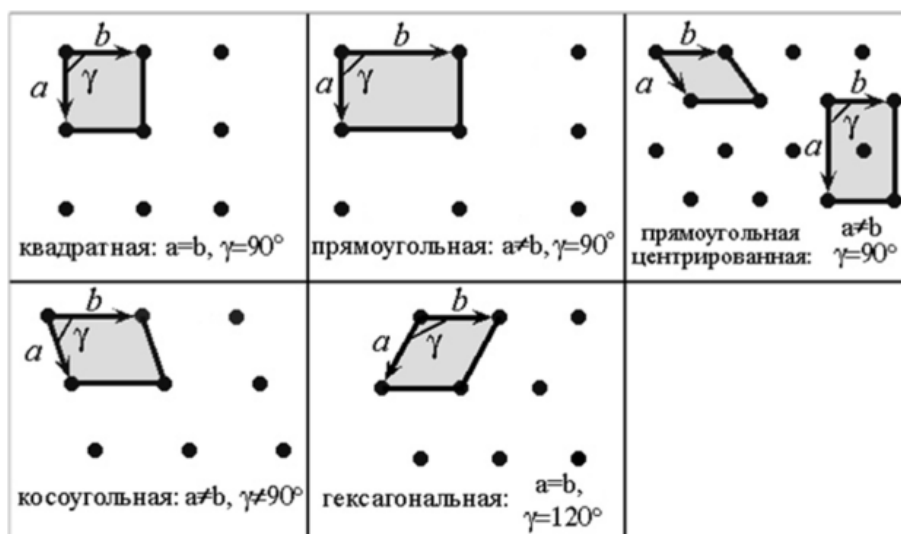


Рис.4.6 Основные двумерные решетки Браве.

Типы решеток (ячеек) Браве, в скобках указывается число атомов элементарной ячейке:

- Примитивная (1 атом)
- Объемно-центрированная, **I**, inner (2 атомов)
- Гранецентрированная, **F**, face-centered (4 атомов)
- Базоцентрированная, **C** (2 атомов)



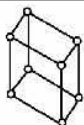
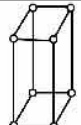
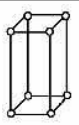
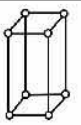
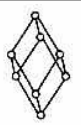
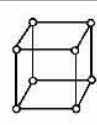
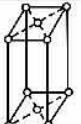
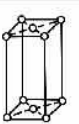
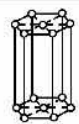
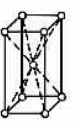
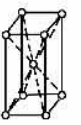
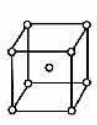
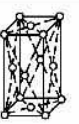
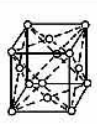
<div> <div>СИНГОНΙΑ</div> <div>ТИП РЕШЕТКИ</div> </div>	ТРИКЛИННАЯ	МОНОКЛИН- НАЯ	РОМБИЧЕС- КАЯ	ТЕТРАГО- НАЛЬНАЯ	ТРИГОНАЛЬНАЯ (РОМБОЭДРИ- ЧЕСКАЯ)	ГЕКСАГОНАЛЬ- НАЯ	КУБИЧЕСКАЯ
	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ , $\beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ПРИМИТИВНЫЙ							
БАЗОЦЕНТРИРОВАН- НЫЙ							
ОБЪЕМНОЦЕНТРИ- РОВАННЫЙ							
ГРАНЕЦЕНТРИРО- ВАННЫЙ							

Рис.4.7 Трехмерные решетки Браве.

**Сингония** – соотношения между тремя периодами решетки.

Примитивная кубическая решетка (рис. 4.8)

В модели твердых шаров:

$$\text{Плотность упаковки} = \frac{\text{объем атомов}}{\text{объем элементарной ячейки}} = \frac{4\pi}{3a^3} \left(\frac{a}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6} = 52\% \quad (47)$$

- Представители: Mn, P, O

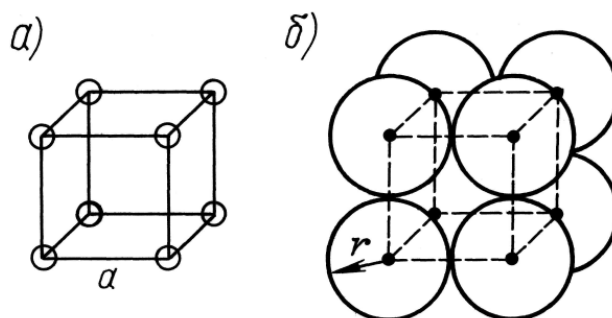


Рис.4.8 Элементарная ячейка примитивной кубической решетки.

Объемно-центрированная кубическая решетка (ОЦК)

$$\text{Плотность упаковки} = \frac{4\pi}{3a^3} \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3 = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 68\% \quad (48)$$

Представители:

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

Гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК) является одной из плотноупакованных кристаллических структур

$$\text{Плотность упаковки} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 74\% (!) \quad (49)$$

Представители:

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

Упаковка может меняться от температуры.

Все кубические решетки:

- Примитивная (1 атом), ОЦК (2 атома), ГЦК (4 атома)
- Плотность упаковки (объем атомов на объем ячейки): 52%, 68%, 74%

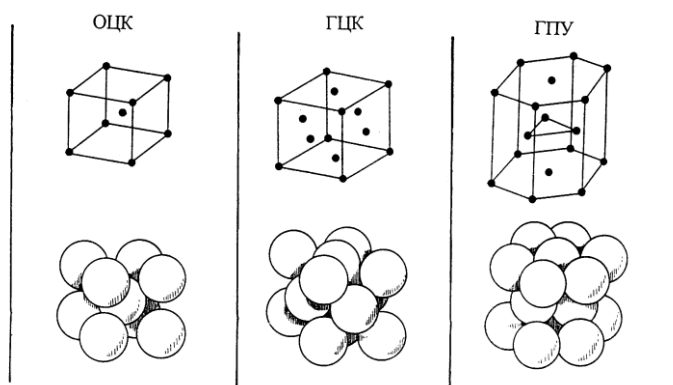
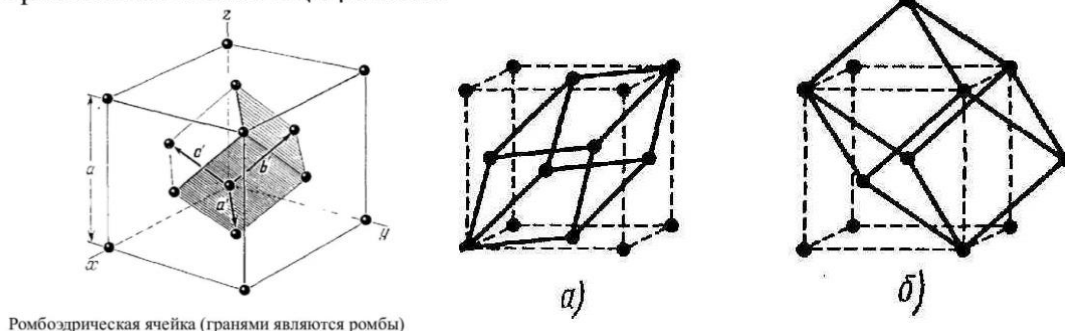


Рис.4.9 Элементарная ячейка различных типов решетки.

Примитивные ячейки ОЦК и ГЦК – ромбоэдры (рис. 4.10).

Примитивная ячейка ГЦК решётки



Ромбоэдрическая ячейка (гранями являются ромбы)

Рис.4.10 Ромбоэдры, эквивалентные кубической ячейке гранецентрированной (а) и объемно-центрированной (б).

### Ячейки Вигнера-Зейтца кубических решеток

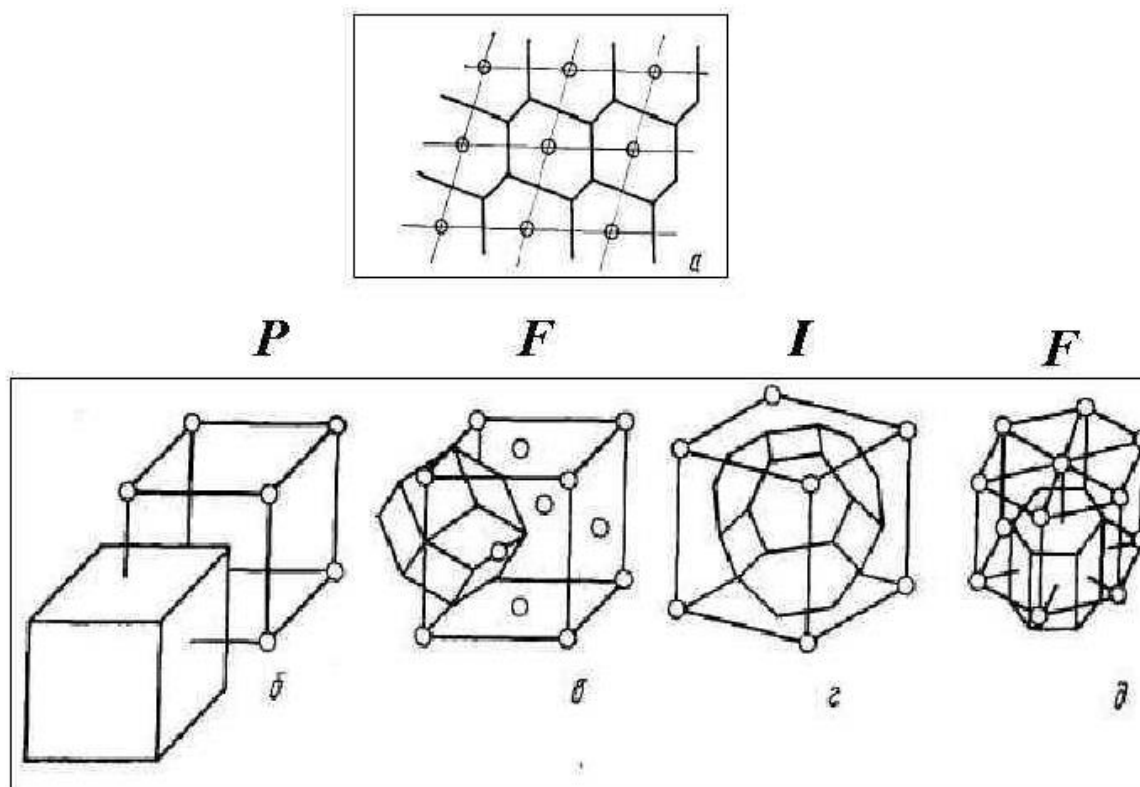


Рис.4.11 Ячейки Вигнера-Зейтца кубических решеток: примитивная (б), ГЦК (в), ОЦК (г), гексагональная (д).

Ещё один способ плотной упаковки шаров – **гексагональная плотноупакованная структура** (рис. 4.9).

Плотность упаковки – 74%

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

Среди решеток Браве нет следующих решеток, потому что их можно свести к другим типам решеток:

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

Например, моноклинную I можно свести к моноклинная C.

#### 4. Кристаллическая структура

Кристаллическая структура = решетка + базис

Базис состоит из 2 атомов (рис. 4.12), базисные вектора:

$$\vec{d}_1 = 0, \quad \vec{d}_2 = h\hat{x} \quad (50)$$

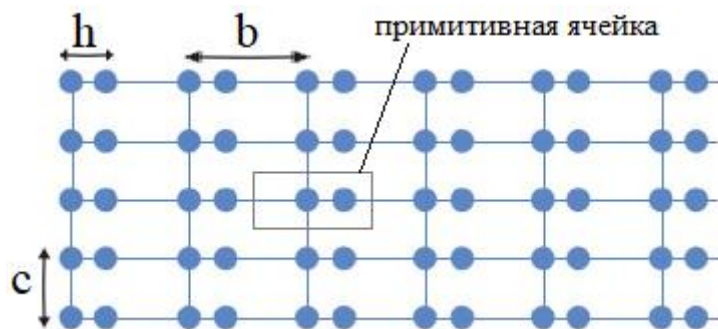


Рис.4.12 Решетка Браве?

Графен: решетка Браве

Решетка типа «пчелиные соты» может рассматриваться как совокупность двух простых треугольных решеток Браве, образованными атомами А и В (рис. 4.13).

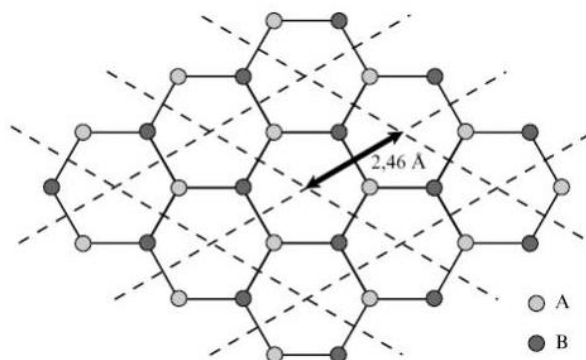


Рис.4.13 Кристаллическая структура графена.

Решетка+базис (рис. 4.14):

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

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}, \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} \quad (51)$$

- Объем примитивной ячейки  $\frac{a^2}{2}$
- Базисные вектора:

$$\vec{d}_1 = 0, \vec{d}_2 = \frac{a}{2} \hat{x} \quad (52)$$

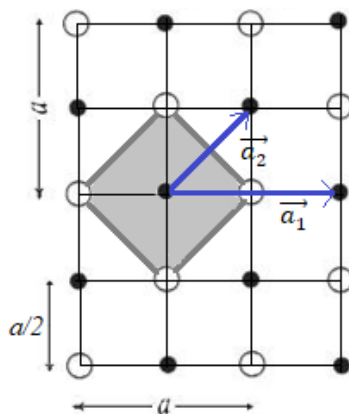


Рис.4.14 Примитивная ячейка: 2 атома (серая область).

Алмазная решетка – рис. 4.15а (C, Si, Ge):

- Не решетка Браве
- ГЦК, базис – 2 атома:  $(0,0,0)$ ,  $(1/4,1/4,1/4)$
- Плотность упаковки (шары) - 34%
- Плотность vs твердость

Структура «цинковой обманки» (алмазная решетка) – рис. 4.15б (ZnS, GaAs, AlAs, InAs, ZnTe...).

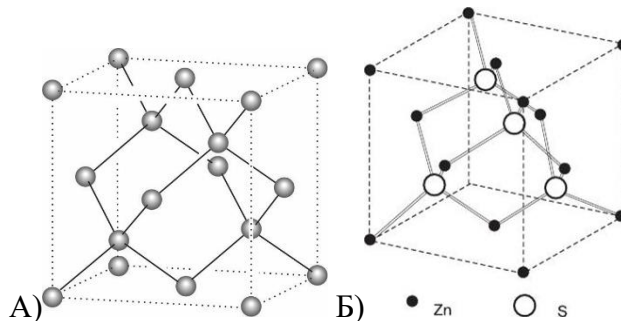


Рис.4.15 а) Алмазная решетка, б) структура «цинковой обманки».

Квазикристаллы или шехтманиты (рис. 4.16):

- Открыты Даном Шехтманом в 1982 году
- Нобелевская премия 2011 года
- Есть порядок, но нет трансляционной симметрии
- Ось симметрии 5-го порядка



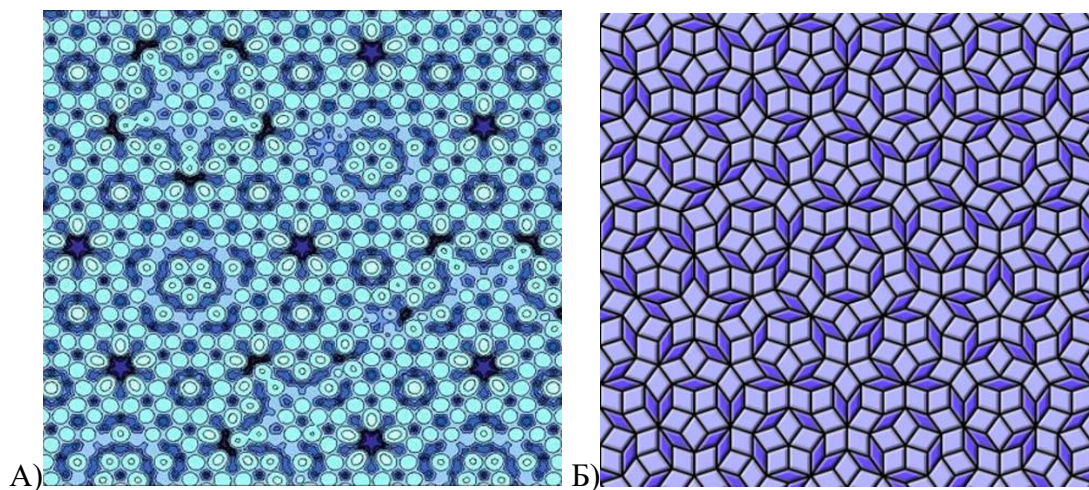


Рис.4.16 а) Сплав  $Al-Pd-Mn$ , поверхность потенциальной энергии, б) аперидический орнамент Пенроуза.

## Лекция 5

### РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

#### СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

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

#### 1. Индексы Миллера

**Индексы Миллера** (рис. 5.2) – способ задания направлений в кристаллической решетке.

Идея состоит в том, чтобы индексировать направления, которые отвечают либо направлениям, либо плоскостям (hkl), перпендикулярным этим направлениям.

Плоскость, показанная на рис. 5.1, отсекает на осях координат отрезки  $1a$ ,  $2b$  и  $3c$ . Обратные числа равны  $1$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ . Наименьшие целые числа, отношения между которыми равны отношению указанных дробей, есть  $6$ ,  $3$ ,  $2$ . Таким образом, индексы Миллера данной плоскости есть  $(632)$ .

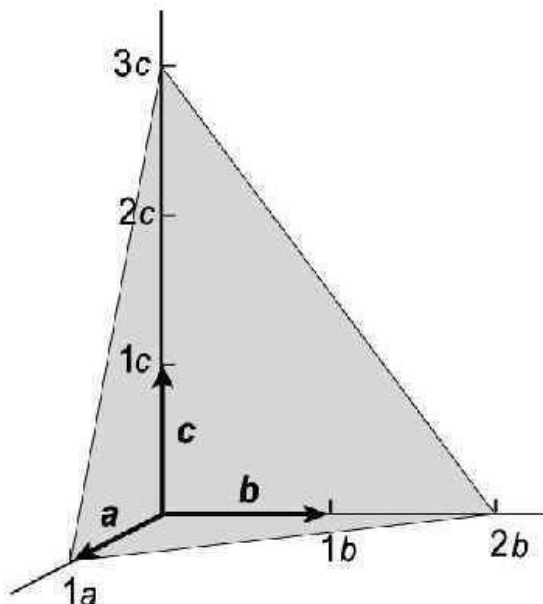


Рис.5.1 Плоскость с индексами Миллера  $(632)$ .



Нормали к плоскости с индексами Миллера ( $hkl$ ) являются направлениями и обозначаются  $[hkl]$ .

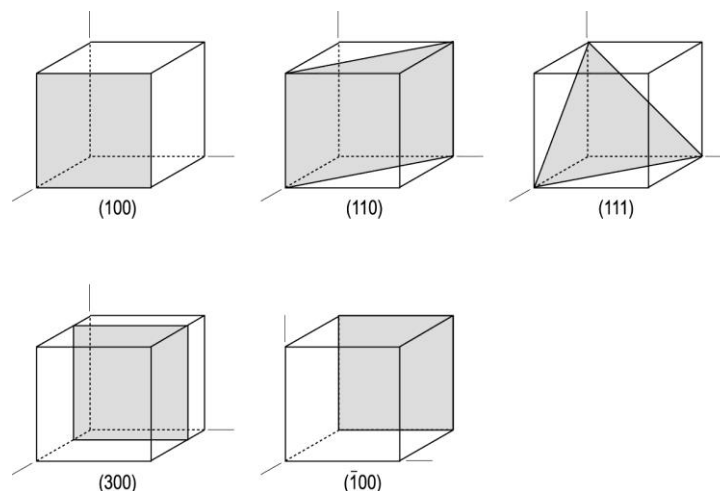


Рис.5.2 Индексы Миллера в кубической решетке.

## 2. Рентгеновская дифракция. Условие Вульфа — Брэгга

**Рентгеновская дифракция** заключается в том, что пучок рентгеновских лучей или фотонов с малой длиной волны при прохождении через кристалл дифрагирует (рис. 5.3а).

**Дифракционная картина** — набор ярких точек, имеющих определенную закономерность (рис. 5.3б).

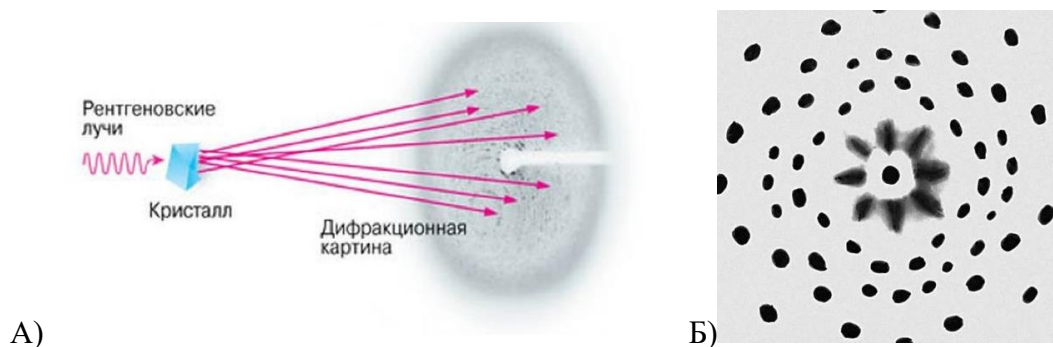


Рис.5.3 а) Схема получения дифракционной картины, б) лауэграмма монокристалла  $NaCl$ .

Макс фон Лауэ (1879-1960) получил *Нобелевскую премию 1914 года* «за открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах».

Уильям Генри (1862-1942) и Лоренс Брегги (1890-1971) получили *Нобелевскую премию 1915 года* «за заслуги в исследовании структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей».

По одной из моделей, которую предложили Вульф и Брэгг, дифракцию можно рассматривать как результат отражения рентгеновских лучей на атомных плоскостях (рис. 5.4).

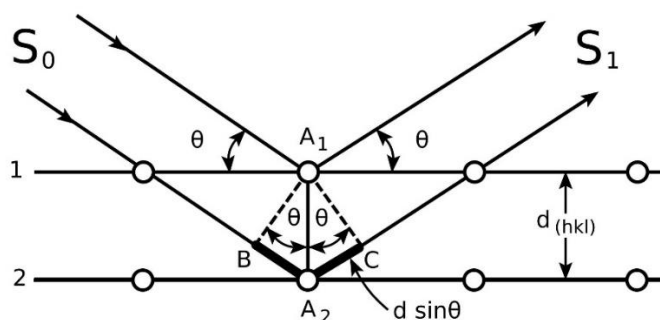


Рис.5.4 Схема для получения условия Вульфа-Брэгга.

**Условие Вульфа-Брэгга:**

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (53)$$

где  $\theta$  – угол скольжения,  $d$  – межплоскостное расстояние.

Для получения дифракционной картины используют длины волн:

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

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

### 3. Рассеяние рентгеновского излучения на атомах решетки. Уравнения Лауэ.

#### Рассеяние атомом

Чем больше атом, тем он должен лучше рассеивать рентгеновское излучение.

Вид дифракционной картины позволяет сделать выводы о структуре и соотнести с типом решетки Браве (указать тип атома и его положение).

Аналог в оптике – рэлеевское рассеяние света (частота не меняется).

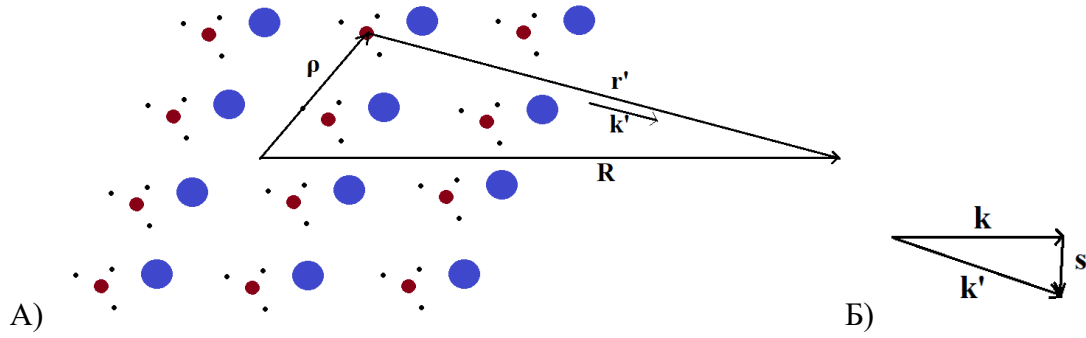


Рис.5.5 а) Схема для рассмотрения рассеяния атомом, б) определение вектора рассеяния.

На кристалл (рис. 5.5) падает излучение с волновым вектором  $\mathbf{k}$  (плоская монохроматическая волна):

$$k = k': \quad \rho \ll R \quad \text{упругое рассеяние}$$

Амплитуда электрического поля:

$$\vec{E}_{sc}(\vec{r}') = C\vec{E}_0 e^{i\vec{k}\vec{\rho}} \frac{e^{i(\vec{k}'\vec{r}' - \omega t)}}{r'} \quad (54)$$

$$r' = |\vec{R} - \vec{\rho}| = \sqrt{(\vec{R} - \vec{\rho})^2} \approx \sqrt{R^2 - 2\vec{R}\vec{\rho}} \approx R - \rho \cos(\vec{R}\vec{\rho}) \quad (55)$$

$$\vec{k}'\vec{r}' = k'r' \approx kR - k\rho \cos(\vec{R}\vec{\rho}) \approx kR - k\rho \cos(\vec{k}'\vec{\rho}) = kR - \vec{k}'\vec{\rho} \sim \vec{k}'||\vec{R} \quad (56)$$

$$\text{Вектор рассеяния: } \vec{s} = \vec{k}' - \vec{k} \quad (57)$$

$$e^{i\vec{k}\vec{\rho} + i\vec{k}'\vec{r}'} = e^{i(\vec{k}\vec{\rho} + kR - \vec{k}'\vec{\rho})} = e^{ikR} e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{\rho}} = e^{ikR} e^{-i\vec{s}\vec{\rho}} \quad (58)$$

$$r' \approx R$$

$$\vec{E}_{sc} = C\vec{E}_0 \frac{e^{i(kR - \omega t)}}{R} e^{-i\vec{s}\vec{\rho}} \quad (59)$$

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 параллелепипеда:

$$\vec{\rho}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad (60)$$

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

### Амплитуда рассеяния:

$$A = \sum_{mnp} e^{-i\vec{s}\vec{\rho}_{mnp}} = \sum_{mnp} e^{-i\vec{s}(m\vec{a}+n\vec{b}+p\vec{c})} \quad (61)$$

- $A=\max$ , когда

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

где  $M$  – число атомов в кристалле

- Дифракционные максимумы наблюдаются при:

$$\vec{s}\vec{a} = 2\pi h, \quad \vec{s}\vec{b} = 2\pi k, \quad \vec{s}\vec{c} = 2\pi l \quad (62)$$

Уравнения дифракции Лауэ

Приближения:

- Однократное рассеяние
- Пренебрежение поглощением и преломлением

#### **4. Обратная решетка. Разложение Фурье. Построение Эвальда**

**Обратная решетка** – Фурье-образ реальной («прямой») решетки.

Основные вектора обратной решетки

$$\vec{s} = \vec{a}^*h + \vec{b}^*k + \vec{c}^*l \quad (63)$$

Какие должны быть  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ , чтобы удовлетворить уравнениям Лауэ?

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

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{[\vec{b} \times \vec{c}]}{(\vec{a}\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{[\vec{c} \times \vec{a}]}{(\vec{a}\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{[\vec{a} \times \vec{b}]}{(\vec{a}\vec{b} \times \vec{c})} \quad (64)$$

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

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

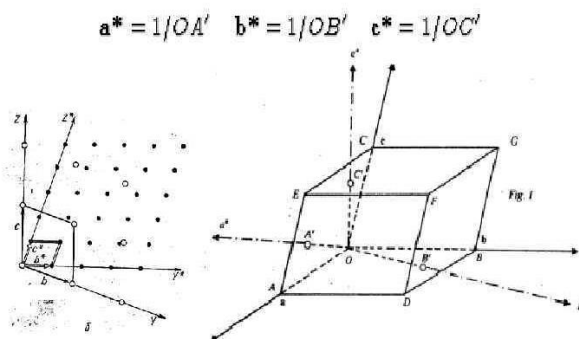


Рис.5.6 «Прямая» и обратная решетки.

## Обратная решетка

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

$$\vec{G} = \vec{a}^*h + \vec{b}^*k + \vec{c}^*l \quad (65)$$

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 элементарной ячейки:

$$V_k = (\vec{a}^*[\vec{b}^* \times \vec{c}^*]) = \frac{(2\pi)^3}{(\vec{a}[\vec{b} \times \vec{c}])} = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (66)$$

Периодические функции и обратная решетка (разложение Фурье)

Концентрация электронов в кристалле:

$$n(\vec{\rho}) = \sum_{\vec{K}} n_{\vec{K}} \exp(i\vec{K}\vec{\rho}) \quad (67)$$

Какие вектора  $\vec{K}$ ?

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

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

$$\vec{K}\vec{\rho}_{mnp} = 2\pi \text{ (целое число), так как } \vec{G}\vec{\rho}_{mnp} = 2\pi \text{ (целое число), то:}$$

$$n(\vec{\rho}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{\rho}) \quad (68)$$

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

Условия дифракции, построение Эвальда

$$\boxed{\vec{s} = \vec{G}} \text{ условие дифракции} \quad (69)$$

Рассеяние упруго:

$$\vec{k}'^2 = \vec{k}^2 \quad \vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}, \quad \vec{s} = \vec{G}$$

$$\boxed{G^2 + 2\vec{k}\vec{G} = 0} \text{ условие дифракции} \quad (70)$$

Построение Эвальда (рис. 5.7):

Можно получить вектора обратной решетки. Берем кристалл, на который падает рентгеновский пучок, происходит рентгеновская дифракция, есть какая-то обратная решетка, проводим из точки кристалла сферу радиусом  $k$ , размещаем центр обратной решетки на векторе  $k$ , пересекающимся с этой сферой, в результате условия рассеяния будут выполнять точки обратной решетки, которые соединены вектором рассеяния  $g$ .

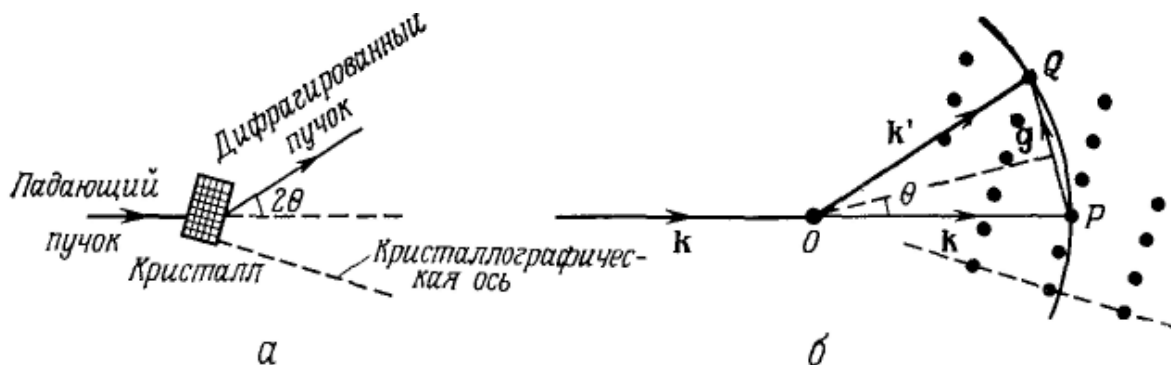


Рис.5.7 Построение сферы Эвальда.

$$G = 2k \sin\theta = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad 2d \sin\theta = \lambda$$

Вектор рассеяния  $s$  = вектору обратной решетки  $G \Rightarrow$  брэгговское отражение.

Иллюстрация сферы Эвальда и «прямой» и обратной решеток:

[http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_05-en.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05-en.html)

Когда рентгеновские лучи падают на периодический массив атомов, они дифрагируются атомами, подобно тому, как свет также может быть дифрагирован. Наблюдаемая на экране картина представляет собой периодический массив линий.

В кристалле атомы образуют периодическую решетку, и соответствующая дифракционная картина на экране также представляет собой регулярную матрицу световых пятен. Это обратная решетка.

Если атомы расположены более широко, светлые пятна становятся ближе.

Когда атомы сближаются только в одном направлении, обратная решетка расширяется только в этом направлении.

Если другие атомы добавляются без изменения периодичности кристалла, положение световых пятен остается неизменным, но их интенсивности меняются.

Измерение обратной решетки методами кристаллографии позволяет определить организацию атомов в твердых телах.

И даже если материал не является периодически структурированным, как в жидкостях, дифракционная картина все же предоставляет ценную информацию, такую как средние расстояния между молекулами.

## Резюме лекции 5

- Условия Вульфа-Брэгга

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

- Обратная решетка

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

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

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

- Периодическая функция

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

- Условие дифракции

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



## Лекция 6

### ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

#### СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ (продолжение)

- ❖ Обратная решетка (продолжение)
- ❖ Структурный и атомный факторы
- ❖ Зоны Бриллюэна
- ❖ Примеры дифракции в различных КС

#### 1. Построение обратной решетки

Индексы Миллера плоскостей и вектор обратной решетки

Нормаль к (hkl):

$$\begin{aligned}\vec{n} &= \left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{b}}{k}\right) \times \left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l}\right) = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{hk} + \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{kl} + \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{hl} = \\ &= \frac{V}{2\pi} \left(\frac{l\vec{c}^*}{hkl} + \frac{h\vec{a}^*}{hkl} + \frac{k\vec{b}^*}{hkl}\right) \sim h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*\end{aligned}$$

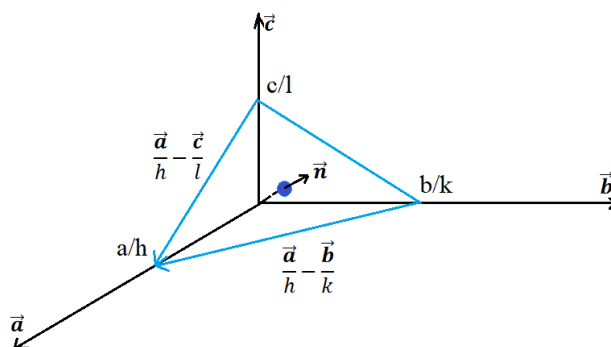


Рис.6.1 Схема для нахождения нормали к плоскости.

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

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (71)$$

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a} \cdot \vec{G}_{hkl}}{h G_{hkl}} = \frac{\vec{a}}{h G_{hkl}} (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = \frac{2\pi}{G_{hkl}} \quad (72)$$

Планарная концентрация атомов и интенсивность дифракции

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

где  $\theta$  – угол скольжения,  $d$  – межплоскостное расстояние

«Большие смешанные» индексы Миллера, меньшая концентрация атомов, меньше интенсивность дифракции (рис. 6.2).

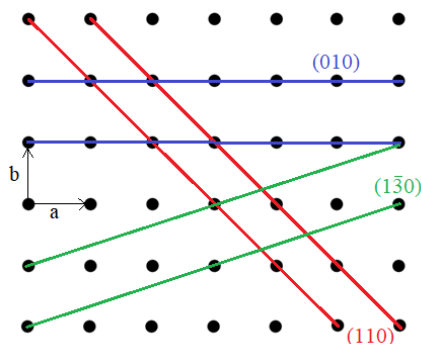


Рис.6.2 Максимальный вклад у плоскости с индексами Миллера (010), так эта брегговская плоскость наиболее населенная.

## 2. Структурный фактор базиса и атомный фактор рассеяния. Примеры обратных решеток

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 том числе для различных типов решеток Браве).
- Различные атомы базиса могут менять амплитуду рассеяния (интенсивность), в случае одноатомных решеток Браве вплоть до нуля.

Рассеяние 3D решеткой с базисом  $> 1$  атома

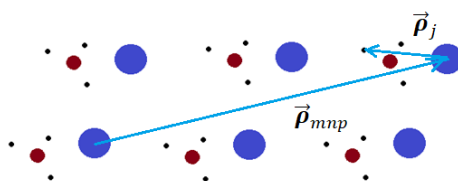


Рис.6.3 Схема для рассмотрения рассеяния 3D решеткой с базисом  $> 1$  атома.

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

$$\vec{\rho} = \vec{\rho}_{mnp} + \vec{\rho}_j \quad (73)$$

$$\vec{\rho}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}, \quad \vec{\rho}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}, \quad x_j, y_j, z_j < 1$$

Суммируем  $\vec{E}_{sc}$  по всем атомам, каждый рассеивает с амплитудой  $f_j$

- $f_j$  – атомный фактор рассеяния

**Атомный фактор** – способность атома рассеивать рентгеновское излучение.

Амплитуда рассеяния:

$$A = \sum_{mnpj} f_j e^{-i\vec{G}(\vec{\rho}_{mnp} + \vec{\rho}_j)} = M \sum_j f_j e^{-i\vec{G}\vec{\rho}_j} = M F_{hkl}, \quad (74)$$

Где М – число элементарных ячеек в кристалле

- $F_{hkl}$  – структурный фактор базиса

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-i\vec{G}\vec{\rho}_j} \quad (75)$$

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

$$\max_j = 1, F_{hkl} = 1$$

Интенсивность дифракции в  $[hkl] \sim AA^* \sim |F_{hkl}|^2$

Пример: структурный фактор базиса  $F_{hkl}$  для ОЦК решетки из одинаковых атомов (рис. 6.4а)

Координаты базиса (2 атома):

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

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

Плоскости (100):  $F_{100} = 1 - 1 = 0$

Если  $(h+k+l) = \text{нечетно}$ , отражений  $(hkl)$  нет (рис. 6.4б).

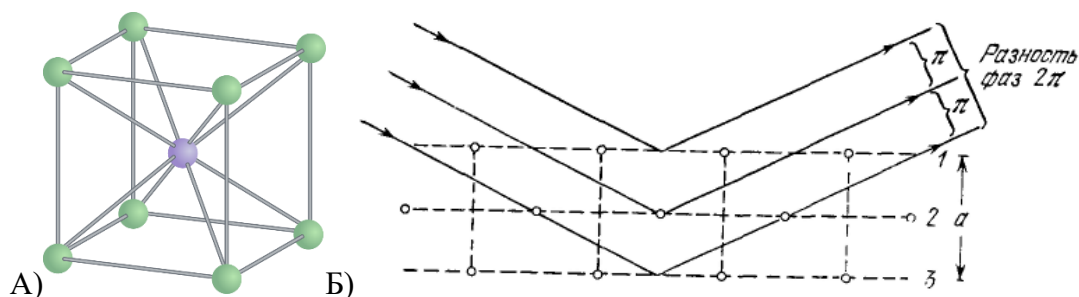


Рис.6.4 а) ОЦК решетка, б) схема, поясняющая отсутствие отражения (100) на дифракционной картине для ОЦК решетки (1,2,3 — рассеивающие атомные плоскости).

### Атомный фактор

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

$f_j(\vec{k})$  – атомный фактор

Для малых расстояний между брэгговскими плоскостями  $d$  (больших  $s$ ) атом нельзя считать точкой, и интенсивность дифракции «чувствует» размер атома за счет интерференции от «разных частей» атома.

$$f(\vec{s}) = \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{s}\vec{r}} d^3r \quad (76)$$

$f$  – фурье-образ электронной плотности.

Вперед амплитуда рассеяния пропорциональная числу электронов.

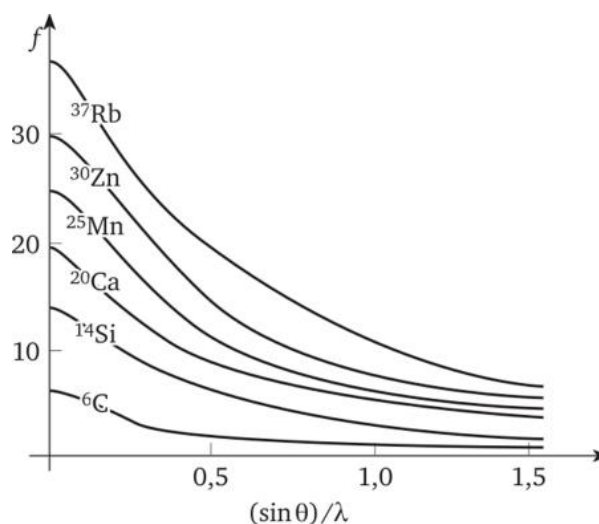


Рис.6.5 Атомный фактор для различных атомов.

### Кристаллическая структура и рентгеновская дифракция (рассеяние): итоги

- Кристаллическая структура = решетка + базис
- Амплитуда рассеяния:

$$A(\text{кристаллическая структура}) = [\text{обратная решетка}] \times F(\text{базис}) \times f$$

«Прямая» и обратная решетки: примеры

Алмаз имеет кубическую структуру (две кубические решетки, сдвинутые друг относительно друга на  $\frac{1}{4}$  диагонали). Его дифракционная картина также демонстрирует кубическую симметрию. Это небольшая структура, поэтому дифракционных пятен мало.

В графите атомы упорядочены в «слоях». Его дифракционная картина показывает пятна на линиях.

### 3. Зона Бриллюэна

#### Первая зона Бриллюэна

- **1-я зона Бриллюэна** - ячейка Вигнера-Зейтца обратной решетки (область обратной решетки минимального объема)

$$2\vec{k}\vec{G} + G^2 = 0 \quad (77)$$

- Определяет границы (плоскости) для  $\mathbf{k}$ , задающих направление дифракции:

$$\left(\vec{k} - \frac{\vec{G}}{2}\right) \frac{\vec{G}}{2} = 0 \quad (78)$$

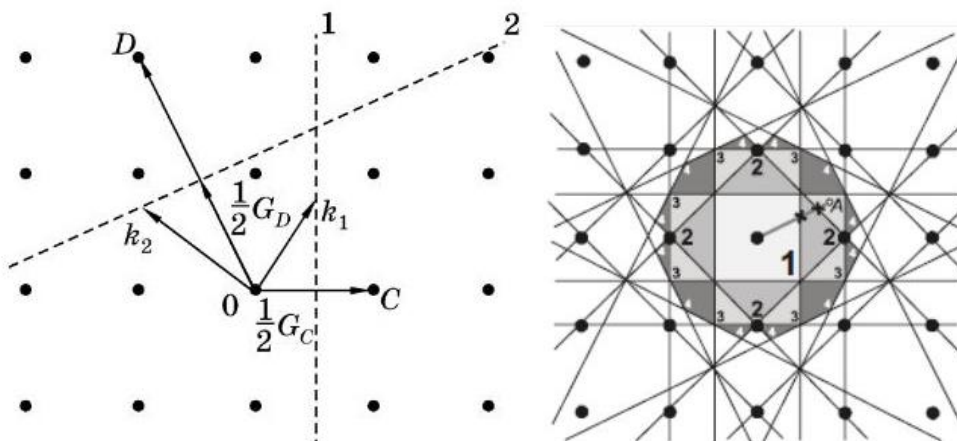


Рис.6.6 Построение зон Бриллюэна.

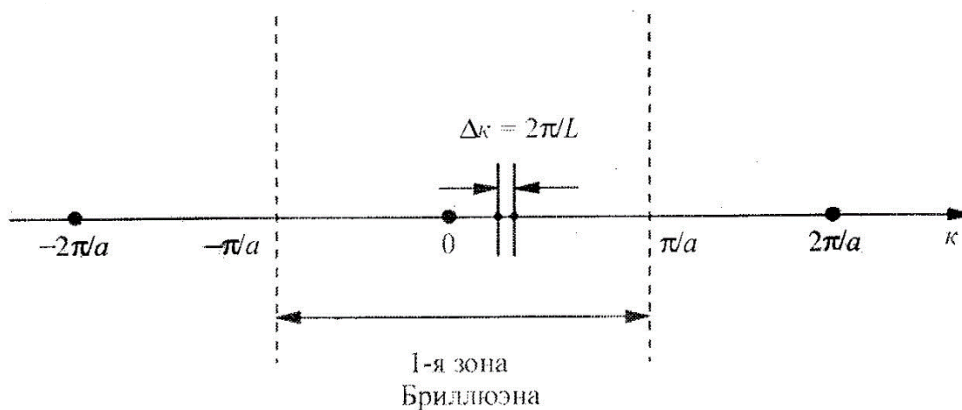


Рис.6.7 Первая зона Бриллюэна для одномерной решетки с периодом  $a$ .

#### Непримитивные кубические структуры

Усеченный октаэдр и ромбододекаэдр (рис. 6.8) – «прямая»/обратная решетки и ячейки Вигнера-Зейтца.

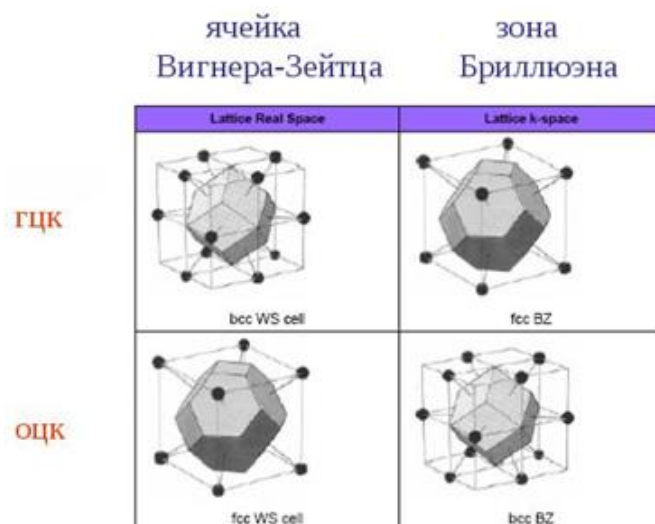


Рис.6.8 Усеченный октаэдр и ромбододекаэдр.

#### 4. Примеры дифракции в различных конденсированных средах

Материалы, на которых исследуют рентгеновскую дифракцию:

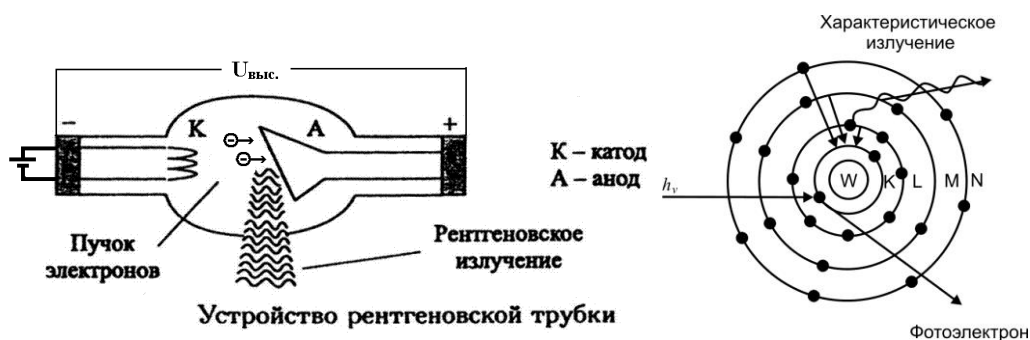
- Монокристаллы (рис. 5.3)
- Порошки
- Тонкие пленки

Источники рентгеновского излучения для задач структурного анализа

- Лабораторные
- Синхротроны (рис. 6.11а)
- Лазер на свободных электронах

Как получают рентгеновское излучение (лабораторный источник)?

Электроны в вакуумной трубке с катода ускоряются и падают на пластинку металла (Cu, Mo), подается напряжение  $V \sim 5$  кВ (рис. 6.10).



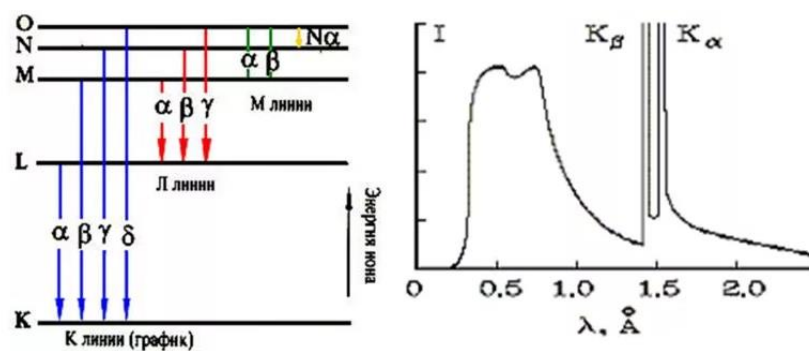


Рис.6.10 Характеристическое излучение.

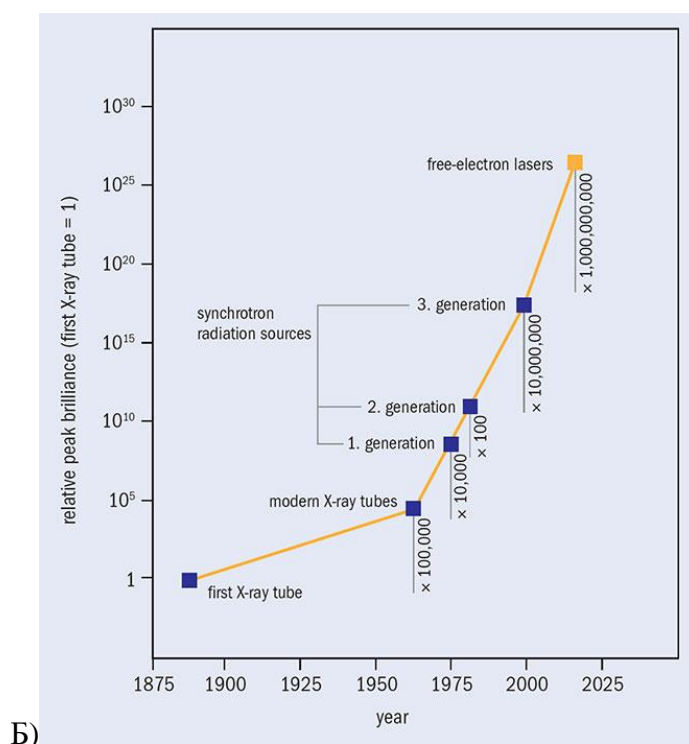


Рис.6.11 а) The European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France, б) яркость источников рентгеновского излучения как функция времени.



## Лекция 7

### РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ

#### Структура кристаллов: основные понятия

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

#### 1. 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 атомов (не всегда Н), точность 0.1 Å

Базы данных кристаллических структур

- Опубликовано более 1 млн кристаллических структур (2016)
- Cambridge structural database (850 000), молекулы, содержащие Н и С (рис.

7.1)

- Неорганические структуры, ICSD~185 000
- Биомолекулы

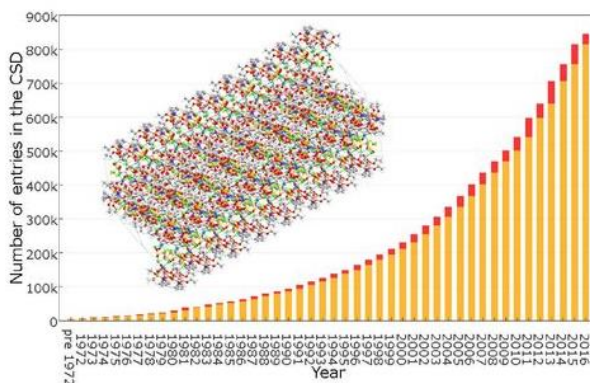


Рис.7.1 Cambridge structural database.

## 2. Рентгеновская дифракция на порошках, в пленках и органических кристаллах

### Рентгеновская дифракция в порошках

- Монокристаллы – точки
- Поликристаллы - кольца

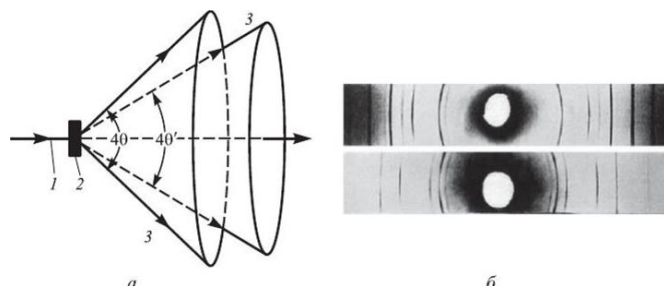


Рис.7.2 Рентгеновская съемка методом порошка: а — схема метода; б — типичные порошковые рентгенограммы (дебаеграммы); 1 — первичный пучок; 2 — порошковый или поликристаллический образец; 3 — дифракционные конусы вокруг  $2\theta$  из-за случайной ориентации кристаллитов.

### Рентгеновская дифракция в пленках (полимеры)

- Источник – синхротрон
- Толщина пленок  $\sim 50$  нм

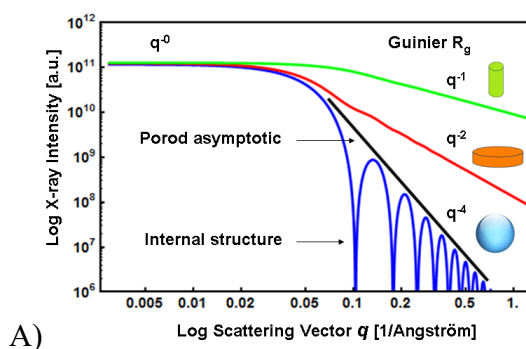
### Рентгеновская дифракция в монослойных органических кристаллах

- Источник – синхротрон
- Толщина кристаллов  $\sim 3.5$  А

## 3. Малоугловое рассеяние

### Малоугловое рассеяние (small-angle scattering, SAXS)

- SAXS (small-angle scattering): размеры объектов  $\sim 5$ -100 нм (рис. 7.3а)
- WAXS (wide-angle scattering): дифракция (рис. 7.3б)
- Углы рассеяния  $< 10$  градусов
- Размеры объектов  $\sim 5$ -100 нм



А)

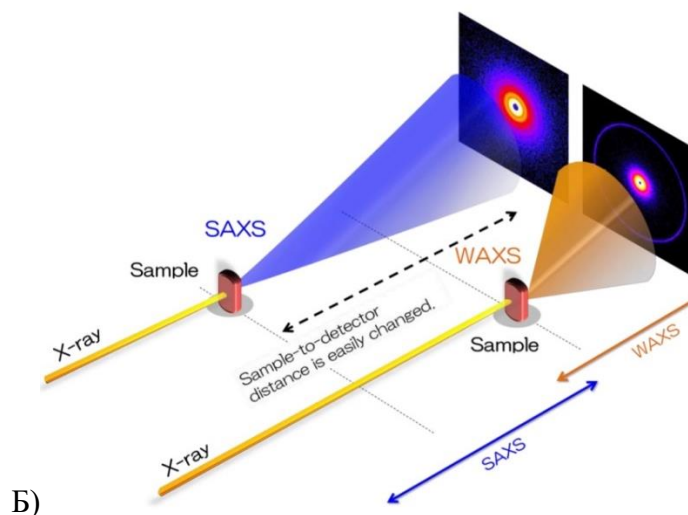


Рис.7.3 а) Рассчитанные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) в широком диапазоне  $q$ -вектора, которые предоставляют информацию о размере, форме и шероховатости поверхности рассеивающих нанобъектов, б) получение SAXS и WAXS изображений.

#### 4. Фононы. Нормальные моды. Одномерная цепочка атомов

##### ФОНОНЫ

- ❖ 1D цепь. Одинаковые и различные (2) атомы.
- понятие фонона
- оптические и акустические фононы
- квазиимпульс
- ❖ Примеры фононов в 3D

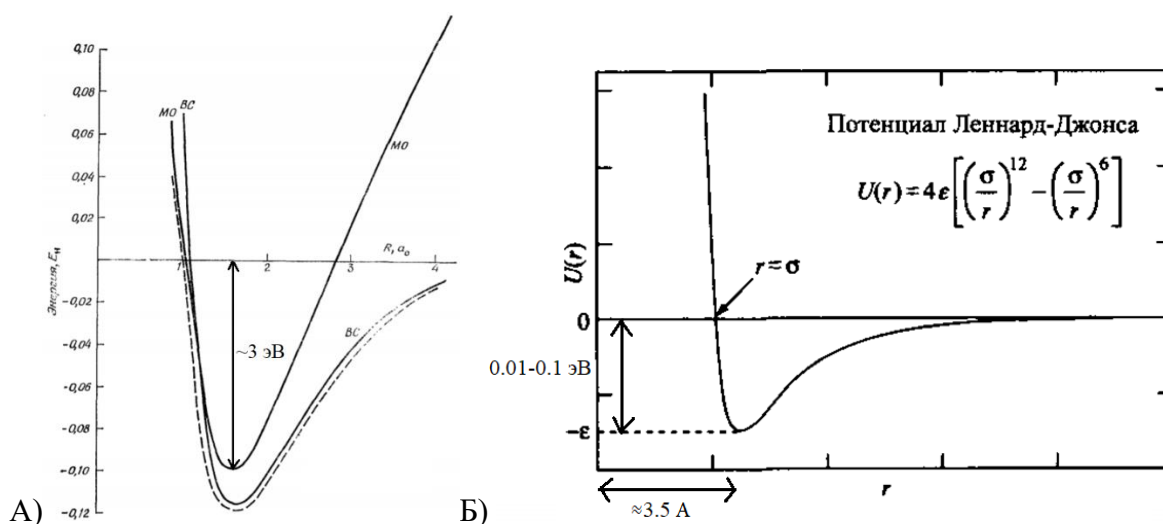


Рис.7.4 Потенциалы взаимодействия в конденсированных средах: а) энергия  $H_2$  (ковалентная связь), б) потенциал Леннарда-Джонса (межмолекулярные силы).

## Межатомные потенциалы и колебания

Межатомные потенциалы асимметричны (**ангармонизм**).

Ангармонический потенциал (увеличение среднего межатомного расстояния) → тепловое расширение

Гармонический потенциал (нет изменения среднего межатомного расстояния) → нет теплового расширения

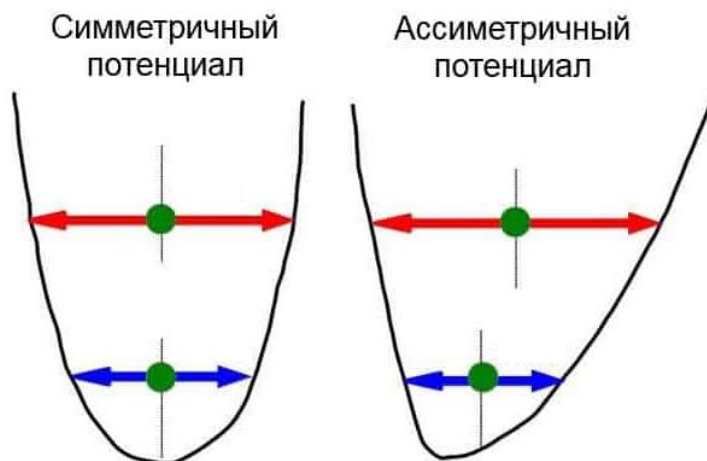


Рис.7.5 Симметричный (гармонический) и асимметричный (ангармонический) потенциалы.

## Движение атомов в КС: нормальные моды и фононы

Движение каждого атома зависит от движения соседних, поэтому используют язык **нормальных мод**.

Движение атомов в гармоническом потенциале (закон Гука для «пружинок» между атомами) можно описать как сумму **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 ( $\omega$ )

$$E = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (79)$$

В КС квантованные нормальные моды называют **фононами**.

Нормальные моды: «классика» для 2 координат (пример рис. 7.6)

$$F_1 = kx_1, \quad F_2 = k(x_2 - x_1), \quad F_3 = -kx_2 \quad (80)$$

Уравнения движения (УД):

$$m\ddot{x}_1 = F_2 - F_1 = -2kx_1 + kx_2 \quad (81)$$

$$m\ddot{x}_2 = F_3 - F_2 = kx_1 - 2kx_2 \quad (82)$$

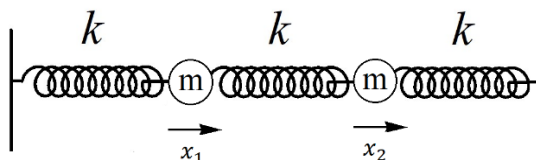


Рис.7.6 Колебания для двух координат.

Сложим (81) + (82):

$$m(\ddot{x}_1 + \ddot{x}_2) = -k(x_1 + x_2) \rightarrow m\ddot{u}_1 = -ku_1 \quad (83)$$

Вычтем (81) – (82):

$$m(\ddot{x}_1 - \ddot{x}_2) = -3k(x_1 - x_2) \rightarrow m\ddot{u}_2 = -3ku_2 \quad (84)$$

$$u_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \text{ и } u_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) - \text{нормальные моды с независимыми УД} \quad (85)$$

Решение:

$$u_1 = A_1 \cos(\omega_1 t + \varepsilon_1), \quad u_2 = A_2 \cos(\omega_2 t + \varepsilon_2), \quad (86)$$

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

Для моды 1 (рис. 7.7а):  $u_2 = 0 \rightarrow x_1 = x_2$ .

Для моды 2 (рис. 7.7б):  $u_1 = 0 \rightarrow x_1 = -x_2$ .

Общее решение:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} &= u_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + u_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \\ &= A_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cos(\omega_1 t + \varepsilon_1) + A_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cos(\omega_2 t + \varepsilon_2) \end{aligned} \quad (87)$$

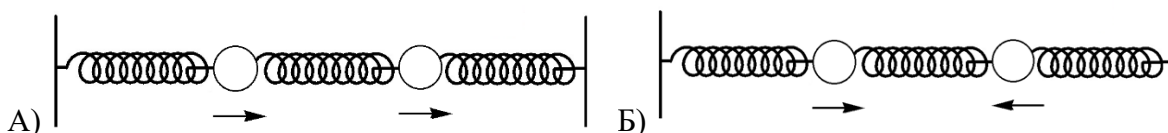


Рис.7.7 а) Мода 1, б) мода 2.

## 5. Закон дисперсии. I-я зона Бриллюэна. Акустические и оптические моды

Колебания в 1D цепочке одинаковых атомов (рис. 7.8)

- Масса  $m$ , жесткость  $\alpha$ , период решетки  $a$
- $N$  связанных уравнений ( $N$  атомов)
- Циклические ГУ:  $u_0 = u_N$

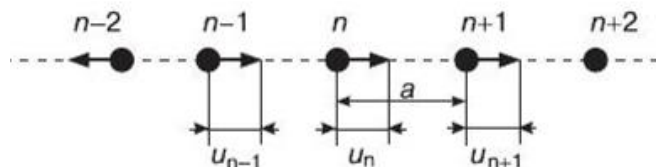


Рис.7.8 Колебания в одномерной цепочке одинаковых атомов.

$$m\ddot{u}_n = \alpha\{(u_{n+1} - u_n) - (u_n - u_{n-1})\} \quad (88)$$

$$m\ddot{u}_n = \alpha(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (89)$$

Ищем решение в виде бегущей волны:

$$u_n = u e^{i(qx_n - \omega t)} \quad (90)$$

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

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

$$\boxed{\omega(q) = \sqrt{\frac{4\alpha}{m}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|} \quad (91)$$

Закон дисперсии или спектр упругих волн (рис. 7.9)

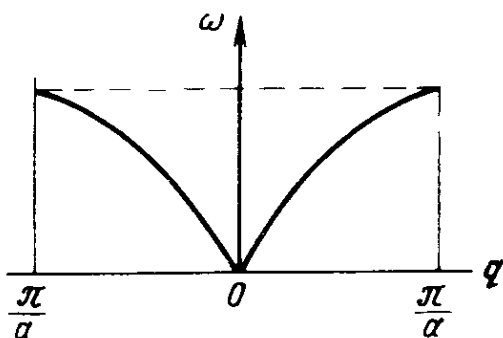


Рис.7.9 Дисперсионная кривая для линейной цепочки, состоящей из одинаковых атомов.

## Волновой вектор и вектор обратной решетки

- Закон дисперсии периодичен в  $\frac{2\pi}{a}$

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

$$G = \frac{2\pi}{a} \quad \text{— наименьший вектор обратной решетки} \quad (92)$$

- $qa$  дает сдвиг фаз колебаний соседних ячеек
- $q + nG$  описывает тоже состояние (волну), что и  $q$

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

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

Движение атома (иона) можно описать разными  $\mathbf{q}$ , отличающимися на  $\mathbf{G}$ .

## Первая зона Бриллюэна

Выбираем волновой вектор  $q$ :  $|q| \leq \pi/a$

Все физически различимые состояния описываются  $q$  из первой зоны Бриллюэна (рис. 7.10).

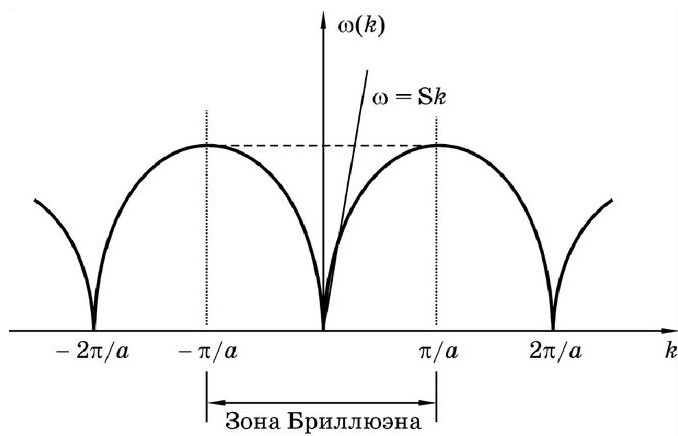


Рис. 7.10 Первая зона Бриллюэна.

## Акустические волны

- Длинноволновый предел (звуковые волны)



$$\begin{cases} \omega(q) = \sqrt{\frac{4\alpha}{m}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \\ \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \approx \frac{qa}{2} \text{ при } q \rightarrow 0 \end{cases} \quad (93)$$

$$\omega \rightarrow q \sqrt{\frac{\alpha a}{m}} = sq \text{ при } q \rightarrow 0,$$

$$s = \frac{\omega}{q} = \sqrt{E/\rho}, \quad E - \text{модуль Юнга}, \rho - \text{плотность} \quad (94)$$

- Коротковолновый предел

$$q \rightarrow \frac{\pi}{a}, \quad \lambda = 2a - \text{наикратчайшая длина волны}$$

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

## Лекция 8

### 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

#### 1. Фонон как квазичастица. Квазиимпульс фонона.

**Фононы** – квантованные колебания решеток, квазичастицы – волновой пакет.

Каждому нормальному колебанию отвечает энергия (квантовый гармонический осциллятор):

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

$$\text{Групповая скорость} = \frac{\partial\omega}{\partial q}$$

(Квази)импульс фонона:  $\hbar q$

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

$$sr = 2n\pi + qr \quad \text{и} \quad s = k' - k = G + q$$

- При рассеянии кристалл получает импульс  $\hbar(G + q)$ .  
 $\hbar G$  – импульс отдачи (весь кристалл)

Так как  $q$  определен с точностью до  $G$ , то закон сохранения квазиимпульса:

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

Как измерять фононы? (закон дисперсии)

Принципы:

- Нужен метод зондирования, где импульс и энергия зондирующих частиц сравнимы с фононами (рис. 8.1)
  - фотоны, электроны (-)

- нейтроны (+)
  - Частица взаимодействует с решеткой и поглощает/возбуждает фонон
  - Освещает образец монохроматическим пучком с  $\mathbf{k}$
  - Измеряем энергию рассеянного излучения на разных  $\mathbf{k}'$  – спектр, пики дадут энергию возбужденного/поглощенного фонона

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k'^2)$$

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

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

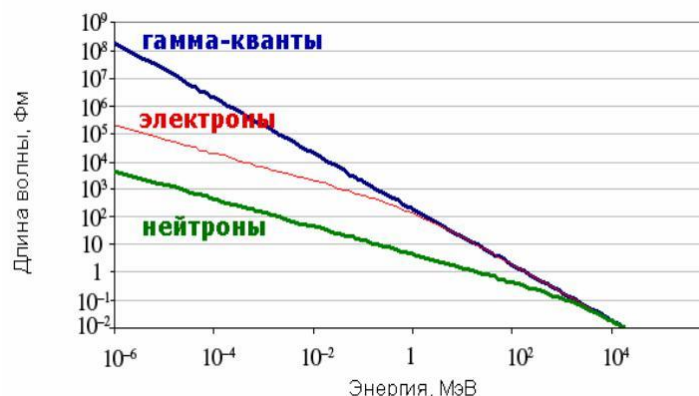


Рис.8.1 Фотоны, электроны и нейтроны: энергии и длины волн.

### Законы сохранения энергии и квазиимпульса

- Энергия (+ рождение, - аннигиляция)
 
$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k'^2) \quad (95)$$
- 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 трансляции  $\mathbf{p}_{mnp}$
  - 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?

## 2. Одномерная цепочка разных атомов.

1D цепочка из 2-х различных атомов (двухатомная) - рис. 8.2

- Решетка с базисом

$$m_A \ddot{u}_{2n} = \alpha(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}) \quad (96)$$

$$m_B \ddot{u}_{2n+1} = \alpha(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}) \quad (97)$$

- Ищем решение в виде:

$$u_{2n} = U_1 \exp \{i(2nqa - \omega t)\} \quad (98)$$

$$u_{2n+1} = U_2 \exp \{i((2n+1)qa - \omega t)\} \quad (99)$$

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

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

- Квадратное уравнение для  $\omega^2$ , его 2 решения:

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{m_A m_B} [(m_A + m_B) \pm \{(m_A + m_B)^2 - 4m_A m_B \sin^2 qa\}^{\frac{1}{2}}] \quad (100)$$

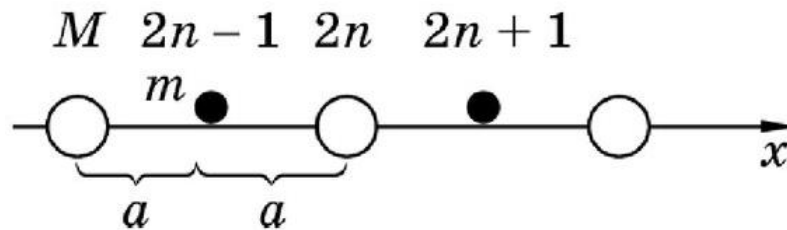


Рис.8.2 Линейная цепочка, состоящая из атомов двух видов:  $m=m_B$ ,  $M=m_A$ .

Акустические и оптические моды (фононы)

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

- $q \rightarrow 0$ :

- **Оптическая мода**, знак + (высокочастотная)

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha 2(m_A + m_B)}{m_A m_B}} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\mu}}, \quad \text{где } \mu - \text{эффективная масса} \quad (101)$$

- **Акустическая мода**, знак - (низкочастотная)

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

$$\omega = \sqrt{\frac{2\alpha a^2}{m_A + m_B}} q \quad (102)$$

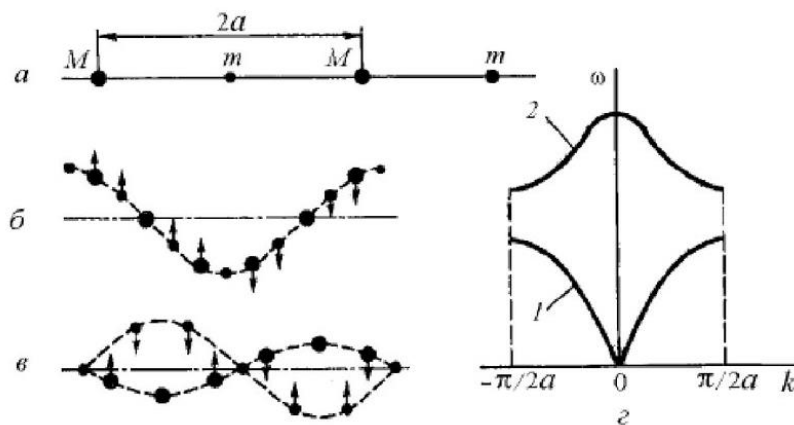


Рис.8.3 а) Цепочка, разнородных атомов, б) акустические колебания, в) оптические колебания, г) дисперсионная кривая.

#### Смещение атомов

- **Акустическая мода:** хотя бы один сосед движется в фазе
- **Оптическая мода:** соседние атомы движутся в противофазе
- Моды на границах зоны Бриллюэна

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

*Оптическая мода* – движутся только легкие

*Акустическая мода* – движутся только тяжелые

- Моды двухатомной цепи получаются из одноатомной.

#### Фононы (квазичастицы) в 1D цепях: резюме

- Акустические моды
  - звуковые волны в длинноволновом пределе:  $\omega \rightarrow 0$  при  $q \rightarrow 0$
- Оптические моды (двухатомная)
  - $\omega \rightarrow \omega_0$  при  $q \rightarrow 0$
  - в длинноволновом пределе оптические моды взаимодействуют с электромагнитным излучением в полярных кристаллах (поэтому и оптические)

- могут сильно поглощать ИК излучение: «рождение» фононов и «уничтожение» фотонов
- оптические моды возникают из-за «сворачивания» дисперсионной кривой одноатомной цепи – удвоение периода прямой решетки (в  $q$  - сокращение вдвое)
- На границах зоны Бриллюэна
- стоячие волны,  $\frac{\partial \omega}{\partial q} = 0$ , из-за периодичности решетки
- в двухатомной цепи энергетическая щель между ветвями зависит от разности масс, одинаковые массы  $\rightarrow$  щель 0)

### 3. Примеры фононов в реальных системах (3D).

Фононы в 3D кристаллах: моноатомная решетка

Пример: неон Ne, ГЦК,  $T < 25\text{K}$  (рис. 8.4)

- 1D модель объясняет:
- дисперсию в  $00\xi$  и  $\xi\xi\xi \sim \sin\xi = \text{sinka}$  – приближение ближайших соседей
- все моды акустические: продольные L и поперечные T (моноатомная система)

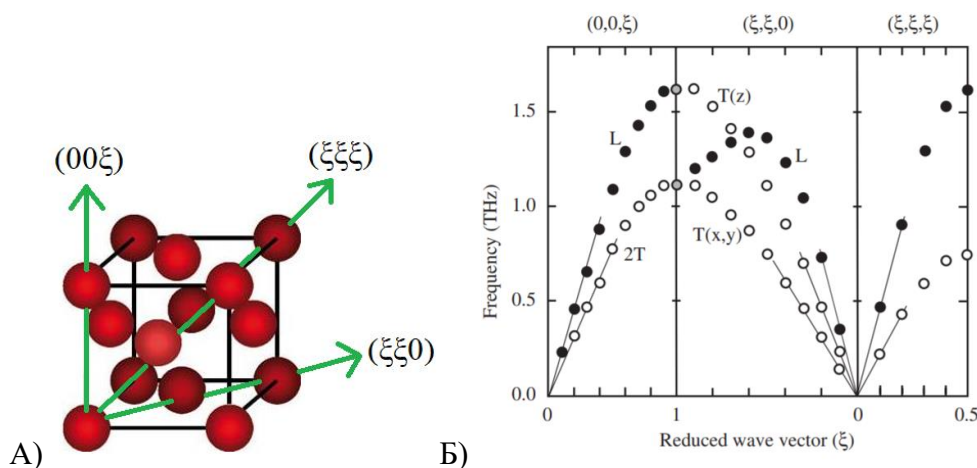


Рис.8.4 а) ГЦК решетка, три ковалентных направления: вдоль грани куба, перпендикулярно вдоль диагонали квадрата и вдоль диагонали куба, б) экспериментально полученный закон дисперсии для трех направлений (получен методом дифракции нейтронов) [Phys. Rev. B 11 1681 (1975)].

$$1 \text{ ТГц} = 33 \text{ см}^{-1} = 4.1 \text{ мэВ}$$

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: Т-моды вырождены вдоль направлений высокой симметрии (но не  $\xi\xi0$ )
- Замечание
- 1D модель не описывает дисперсию L мод вдоль  $\xi\xi0$  (3D эффект)

Фононы в 3D кристаллах: двухатомная решетка

Пример NaCl, две проникающие ГЦК (рис. 8.5)

- NaCl:  $f_{\max}=8$  ТГц, Ne:  $f_{\max}=1.6$  ТГц
- Ионные связи vs Ван-дер-Ваальс
- 1D модель объясняет:
  - оптические (О) и акустические (А) моды
  - дисперсию в  $\xi\xi\xi$
- За пределами 1D:
  - Т, L моды
  - сложная дисперсия в  $\xi\xi0$  и  $00\xi$

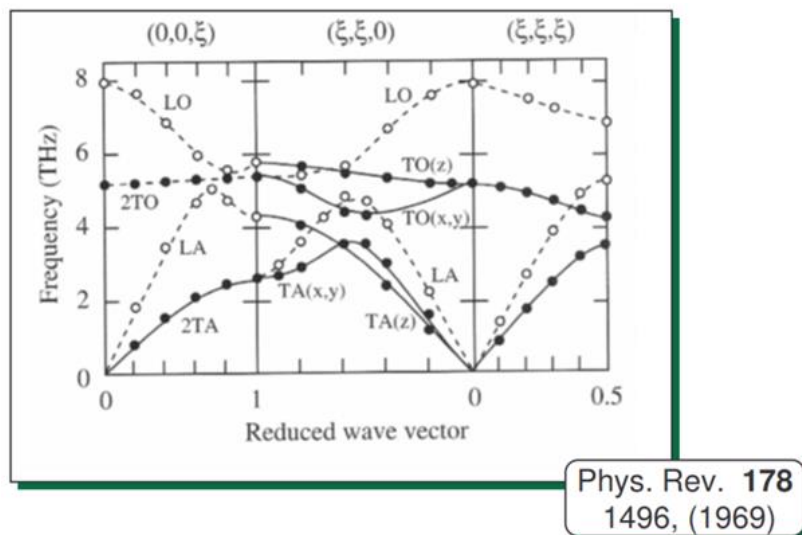


Рис.8.5 Экспериментально полученный закон дисперсии для трех направлений, кристалл NaCl.

Пример алмаз: две проникающие ГЦК (или ГЦК с 2 атомами) (рис. 8.6)

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



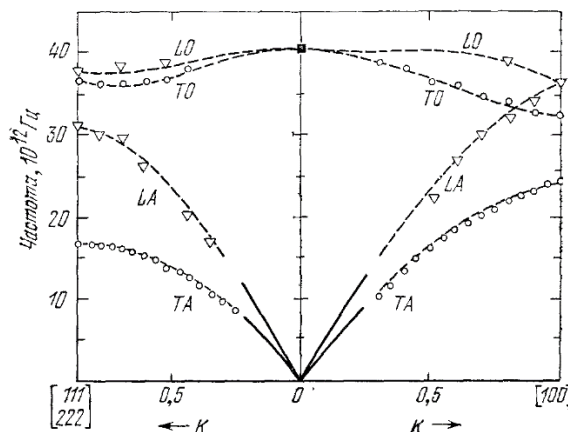


Рис.8.6 Экспериментальные дисперсионные кривые оптических и акустических фононов кристалла алмаза в направлении  $[111]$  слева и  $[100]$  справа.

Почему частота поперечных мод ниже продольных?

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

#### 4. Оптика фононов.

Оптика фононов

- резонансное взаимодействие с ИК фотонами
- поляритоны
- неупругое рассеяние фотонов

**Фотоны:**

- Квант электромагнитного поля
- $E_{\text{фотон}} = \frac{hc}{\lambda} = \hbar\omega, \lambda \sim 1 \text{ мкм}$
- $p_{\text{фотон}} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$

**Фононы:**

- Квант колебаний решетки (акустические)
- $E_{\text{фонон}} = \frac{\hbar s}{\lambda} = \hbar\Omega, \lambda \sim a_0 \sim 10^{-4} \text{ мкм} = 1 \text{ \AA}$
- $p_{\text{фонон}} = \frac{h}{\lambda} = \hbar q$

Взаимодействие электромагнитного поля с фононами

- Частоты фононов могут лежать в ИК-диапазоне  $\rightarrow$  ИК-активные фононы

- Поглощать и испускать фотоны могут только оптические фононы (почему?)
- Взаимодействуют фононы только с  $q \ll \frac{\pi}{a}$ ,  $q \cong 0$

Взаимодействие электромагнитного поля с поперечными (ТО) фононами

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

Уравнения движения:

$$m_+ \frac{d^2 x_+}{dt^2} = -\alpha(x_+ - x_-) + eE(t) \quad (103)$$

$$m_- \frac{d^2 x_-}{dt^2} = -\alpha(x_- - x_+) + eE(t) \quad (104)$$

Делим на m и вычитаем:

$$\frac{d^2}{dt^2}(x_+ - x_-) = -\frac{\alpha}{\mu}(x_+ - x_-) + \frac{e}{\mu}E(t) \quad (105)$$

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

Поперечная мода ( $q \rightarrow 0$ )

Обозначаем  $x = x_+ - x_-$

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \Omega_{\text{TO}}^2 x = \frac{e}{\mu}E(t) \quad (106)$$

Для поля:  $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$

$$\boxed{\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi + \frac{4\pi N e^2}{\mu} \frac{1}{\Omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2}} \quad (107)$$

$N$  – концентрация эл. ячеек,  $\chi$  – электронная восприимчивость

Фотоны и фононы: продольные электромагнитные волны

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

$$\text{При } \omega \rightarrow 0 \quad \varepsilon_0 = \varepsilon(0) = 1 + 4\pi\chi + \frac{4\pi Ne^2}{\mu\Omega_{T0}^2} \quad (108)$$

$$\text{При } \omega \rightarrow \infty \quad \varepsilon_\infty = \varepsilon(\infty) = 1 + 4\pi\chi \quad (109)$$

Выражаем  $\varepsilon$  через  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_\infty$ :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\Omega_{T0}^2}{\Omega_{T0}^2 - \omega^2} \quad (110)$$

Найдем  $\omega'$ , при которой  $\varepsilon = 0$ :

$$\varepsilon(\omega') = 0 = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\Omega_{T0}^2}{\Omega_{T0}^2 - \omega'^2}$$

Получаем:

$$\omega' = \left( \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \right)^{\frac{1}{2}} \Omega_{T0} \quad (111)$$

Что означает  $\varepsilon = 0$ ?

Уравнение Максвелла:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot (\varepsilon \vec{E}) = 0 \quad (112)$$

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

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (113)$$

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

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

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

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

$$\text{Соотношение Лиддена – Сакса – Теллера: } \boxed{\frac{\Omega_{LO}^2}{\Omega_{T0}^2} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}} \quad (114)$$

Сравнение с экспериментом

Для неполярных кристаллов (алмаз, Si, Ge) нет ИК поглощения,  $\varepsilon = \varepsilon_\infty$ :

Таблица 6 Соотношение Лиддена-Сакса-Теллера для некоторых кристаллов.

Кристалл	$\Omega_{LO}/\Omega_{TO}$	$(\epsilon_0/\epsilon_\infty)^{1/2}$
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

ИК оптика оптических фононов

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{\nu_{TO}^2}{\nu_{TO}^2 - \nu^2} \quad (115)$$

$\epsilon < 0$  в диапазоне:

$$\nu_{TO}(\epsilon = \infty) < \nu < \nu_{LO}(\epsilon = 0) \quad (\text{запрещенная зона})$$

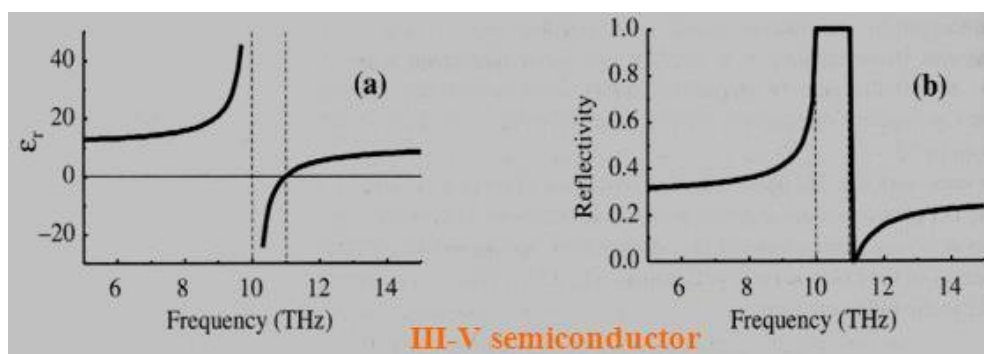


Рис.8.7 Расчетная частотная зависимость диэлектрической проницаемости и отражательной способности (для  $\nu_{TO}=10$  ТГц,  $\nu_{LO}=11$  ТГц,  $\epsilon_0=12.1$ ,  $\epsilon_\infty=10$ ).

Электромагнитные волны не могут распространяться (почему?)

Электромагнитные волны отражаются:

$$R = \left| \frac{\bar{n} - 1}{\bar{n} + 1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right|^2 \quad (116)$$

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

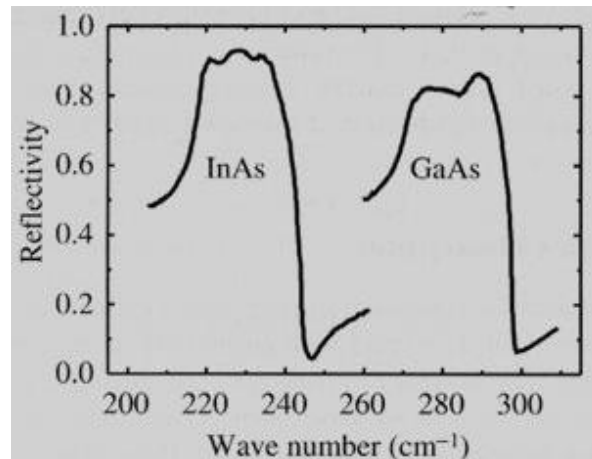


Рис.8.8 Экспериментальная частотная зависимость отражательной способности для кристаллов InAs и GaAs.

Почему спектр отражения (рис. 8.8) отличается от расчета (рис. 8.7)?

Параметр затухания:  $\gamma \sim 10^{11} - 10^{12}$  Гц  $\rightarrow$  время жизни LO фононов  $\frac{1}{\gamma} \sim 1 - 10$  пс.

## Лекция 9

### ПОЛЯРИТОНЫ. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТЕЛ.

#### 1. Поляритоны

Поляритоны (фононные)

Найдем частоты возбуждений фотонов, связанных с фононами

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \frac{\Omega_{\text{TO}}^2}{\Omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2} \quad (117)$$

Дисперсионное уравнение для фотонов:

$$c^2 k^2 = \omega^2 \varepsilon(\omega, k) \quad (118)$$

Решение:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2\varepsilon_{\infty}} \left\{ \varepsilon_0 \Omega_{\text{TO}}^2 + c^2 k^2 \pm \sqrt{(\varepsilon_0 \Omega_{\text{TO}}^2 + c^2 k^2)^2 - 4\Omega_{\text{TO}}^2 c^2 k^2 \varepsilon_{\infty}} \right\} \quad (119)$$

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

Дисперсия поляритонов:

$$k \rightarrow 0: \quad \omega_{+} \rightarrow \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty}}} \Omega_{\text{TO}} = \Omega_{\text{TO}}, \quad \omega_{-} \rightarrow v_0 q = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_0}} k \quad (120)$$

$$k \uparrow: \quad \omega_{+} \rightarrow v_{\infty} k = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_{\infty}}} k, \quad \omega_{-} \rightarrow \Omega_{\text{TO}} \quad (121)$$

Сравнение с экспериментом

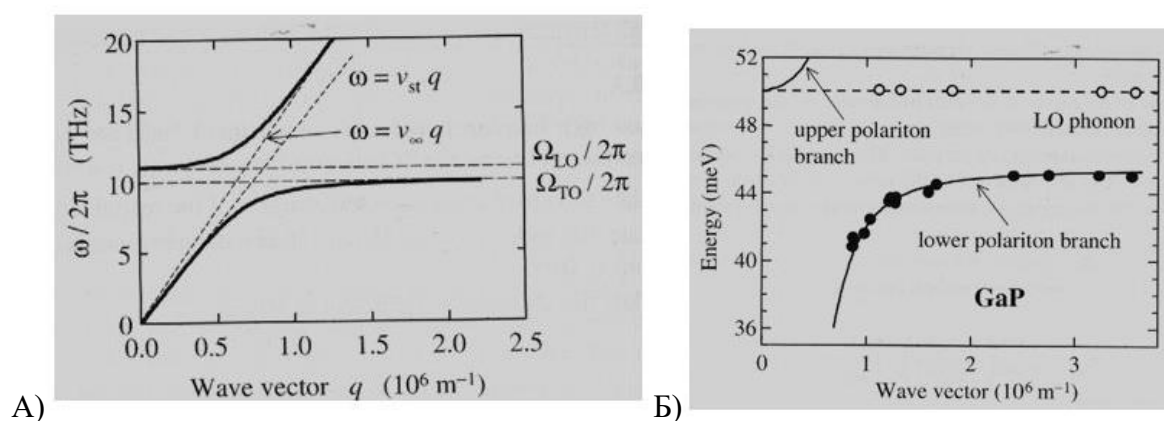


Рис.9.1 а) Расчетная дисперсионная кривая, демонстрирующая правило антипересечения, б) дисперсия ТО и LO фононов в GaP, точки – данные Рамановской спектроскопии, линии – расчет для  $\hbar\nu_{\text{TO}}=45.5 \text{ мэВ}$ ,  $\varepsilon_0 \rightarrow 11$ ,  $\varepsilon_{\infty}=9.1$ .

Замечания (рис. 9.1):

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

Поляритонные волны при учете пространственной дисперсии

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

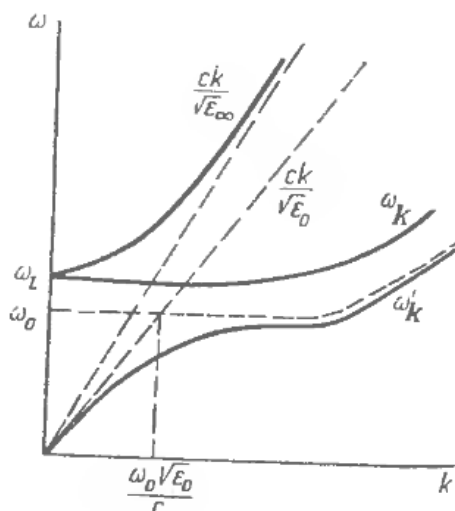


Рис.9.2 Закон дисперсии поляритонов в кристалле.

Типы поляритонов:

- Фононные
- Экситонные
- Поверхностные (плазмонные)

## 2. Неупругое рассеяние фотонов

Неупругое рассеяние света:

- рассеяние Мандельштамма-Бриллюена
- комбинационное рассеяние (рамановское)

Неупругое рассеяние света

- ✓ Меняется частота света  $\omega_1 \neq \omega_2$



- ✓ Может быть на различных возбуждениях КС (квазичастицах): фононы, магноны, поляритоны, плазмоны и т.д.
- ✓ Выделяют два типа (по величине  $\Omega$ ):
  - **Комбинационное** (на оптических фононах)
  - **Мандельштамма-Брюллюэна** (на акустических фононах)
- ✓ Законы сохранения:

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_2 \pm \vec{q}, \quad \omega_1 = \omega_2 \pm \Omega \quad (122)$$

- ✓ Выделяют два вида:
  - Стоксово,  $\omega_1 > \omega_2$
  - Антистоксово,  $\omega_1 < \omega_2$
- ✓ Соотношение интенсивностей:

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right) \quad (123)$$

- ✓ Максимальное изменение  $q$ :

$$|\vec{q}| = |\vec{k}_1 - \vec{k}_2|, \quad |\vec{k}_2| \approx |\vec{k}_1| = \frac{n\omega}{c}, \quad q \approx |\vec{k} - (-\vec{k})| \approx 2\frac{n\omega}{c} \ll \frac{\pi}{a}$$

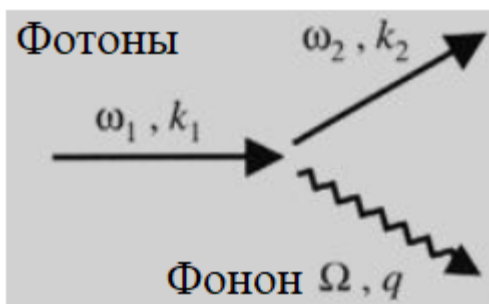


Рис.9.3 Диаграмма рассеяния фотона на фононе.

### Рассеяние Мандельштамма-Бриллюэна

- ✓ Изменение частоты при рассеянии  $\delta\omega = sdk$ :

$$\delta\omega = s \frac{2n\omega}{c} \sin \frac{\theta}{2} \quad (124)$$

$s$  – скорость звука,

$$\vec{dk} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1 \quad \text{вектор рассеяния} \quad (125)$$

- ✓ Можно измерить скорость звука

### 3. Анггармонизм и время жизни фононов

- Модель гармонического осциллятора (невзаимодействующих частиц, идеальный газ) для фононов – приближение
- Эксперимент показывает, что времена жизни фононов 1-10 пс. Какие эксперименты?
  - ИК отражение (уширение)
  - КР (уширение)
  - КР с временным разрешением
- Причина малых времен жизни – анггармонизм. Потенциальная энергия как функция смещения атомов  $x$  из положения равновесия:

$$U(x) = C_2 x^2 + C_3 x^3 + C_4 x^4 + \dots \quad (126)$$

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

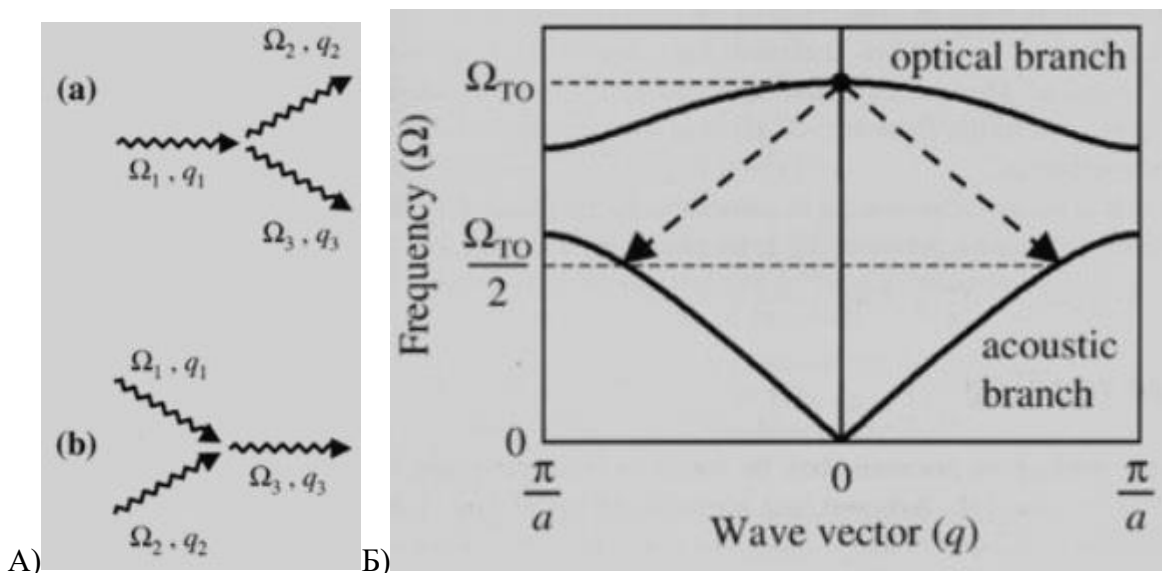


Рис.9.4 а) Распад фонона и слияние фононов, б) пример распада оптического фонона.

Закон сохранения (квази)импульса при рассеянии фононов

«Нормальный» процесс (рис. 9.5):

$$q_1 + q_2 = q_3 \quad (127)$$

«Процесс переброса (рис. 9.5):

$$q_1 + q_2 = q'_3 - G = q_3 \quad (128)$$

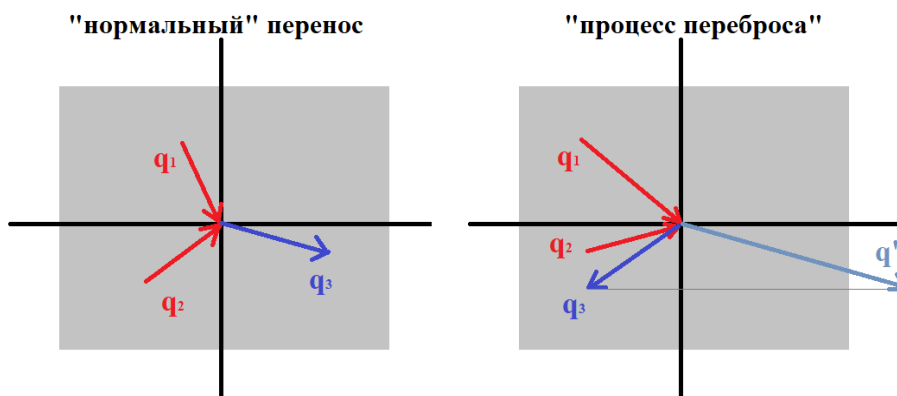


Рис.9.5 Закон сохранения (квази)импульса при рассеянии фононов (серая область – первая зона Бриллюэна).

#### 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

#### 4. Тепловые свойства твердых тел. Теплоемкость. Закон Дюлонга — Пти

##### ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА

- ❖ Теплоемкость
- ❖ Теплопроводность

##### Теплоемкость

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

**Теплоемкость** – энергия, затраченная на нагрев 1 моля вещества на 1 градус.

$$\text{Для многих твердых тел } c_p \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \approx 6 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \text{ при } T = 298\text{К}$$

Однако, алмаз (табл.7) сильно отличается от большинства твердых тел.

Таблица 7 Удельная молярная теплоемкость твердых тел.

Твердое тело	$c_p, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Медь	24.5
Серебро	25.5
Свинец	26.4
Цинк	25.4
Алюминий	24.4
Олово (белое)	26.4
Сера (ромбическая)	22.4
Углерод (алмаз)	6.1

- Закон Дюлонга и Пти (1819 г):

$$c_v = 3R = 3k_B N_A = 25.2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (129)$$

- Закон Дюлонга и Пти работает только для высоких температур

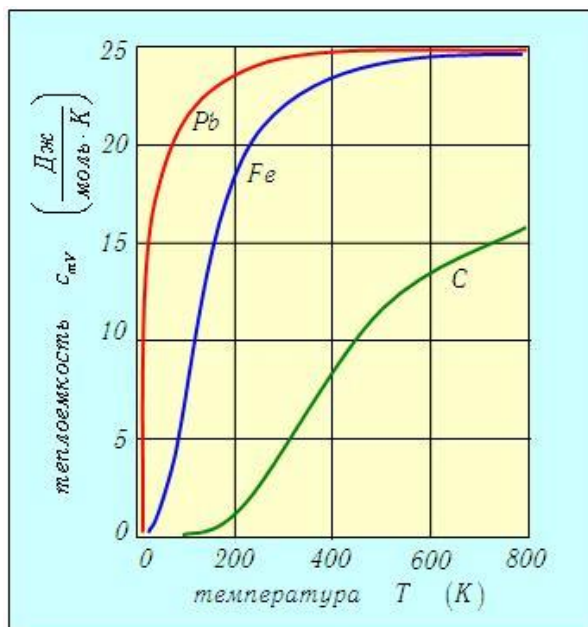


Рис.9.6 Молярная теплоемкость твердых тел как функция температуры: эксперимент.

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 по всем модам
- теплоемкость = производная тепловой энергии по T
- Энергия в нормальной моде (фононе):
- каждая мода:

$$E = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n - \text{число фононов в моде (число заполнения)}$$

- в равновесии с термостатом вероятность иметь моду с n фононами:

$$P_n = \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right) \quad (130)$$

- пренебрегаем нулевыми колебаниями  $n = 0$ ,  $E = \frac{\hbar\omega}{2}$  (не относятся к тепловой энергии)

Средняя энергия нормальной моды

Рассчитываем среднюю энергию в нормальной моде i, усредняем по всем n (0...∞):

$$E_i = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega_i \exp\left(-\frac{n\hbar\omega_i}{k_B T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\hbar\omega_i}{k_B T}\right)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega_i \exp(-n\hbar\omega_i\beta)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\hbar\omega_i\beta)}, \quad \text{где } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (131)$$

Знаменатель – геометрическая прогрессия с  $\exp(-n\hbar\omega_i\beta)$ :

$$\text{числитель} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \text{знаменателя}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\hbar\omega_i\beta) = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega_i\beta)} \quad (132)$$

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

Тогда средняя энергия в моде  $\omega_i$ :

$$E_i = \frac{\hbar\omega_i \exp(-\hbar\omega_i\beta)}{1 - \exp(-\hbar\omega_i\beta)} = \frac{\hbar\omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) - 1} \quad (133)$$

Похоже на:

- Формулу Планка (средняя энергия на осциллятор поля)
- Распределение Бозе

Теплоемкость при высоких температурах

- Высокотемпературный предел ( $\frac{\hbar\omega_i}{k_B T} \ll 1$ ):

$$E_i = \frac{\hbar\omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) - 1} \approx \frac{\hbar\omega_i}{1 + \frac{\hbar\omega_i}{k_B T} - 1} = k_B T \quad (134)$$

- 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
- Термознергия всего кристалла  $3Nk_B T$ , теплоемкость  $= 3Nk_B$ ; если 1 моль  $N = N_A$ , то  $= 3R$
- ✓ Закон Дюлонга и Пти: молярная теплоемкость  $= \text{const}$

Модель теплоемкости Дебая: низкие и средние температуры

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

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar\omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) - 1} \quad (135)$$

Сумму в интеграл:

$$E_{total} = \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} g(\omega) d\omega \quad (136)$$

Здесь  $g(\omega) = \frac{dN}{d\omega}$  – «плотность состояний»,  $g(\omega)d\omega$  дает число фононных состояний  $\delta N$  с энергиями между  $\omega$  и  $\omega + d\omega$ .

## Лекция 10

### ТЕПЛОЁМКСТЬ

#### 1. Теплоемкость. Плотность состояний.

Плотность состояний (density of states, DOS)

- Уровни энергии при взаимодействии  $N$  квантовых объектов (атомов, молекул и т.д.) расщепляются
- Плотность состояний  $g(\omega)$ :  $g(\omega)d\omega$  – число состояний между  $\omega$  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 (рис. 10.1):

$$\lambda_n = \frac{2L}{n}, \quad \lambda_l = 2L, \quad k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{\pi n}{L} \quad (137)$$

- Периодические: ДЗ

- Волновой вектор обозначим  $k$

Число состояний  $dn$  на  $dk$ :  $dn = g(k)dk = \frac{L}{\pi}dk \quad (138)$

Плотность состояний:  $g(k) = g = \frac{L}{\pi} \quad (139)$

Так как  $\omega = \omega(k)$ , найдем  $g(k)$  как функцию  $\omega$ :  $dn = g(\omega)d\omega \quad (140)$

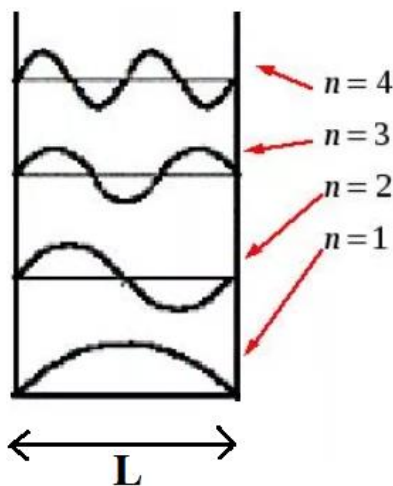


Рис.10.1 Закрепленные границы.



$$g(\omega) = g(k) \frac{dk}{d\omega} \quad (141)$$

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{4\alpha}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|, \quad \frac{d\omega}{dk} = a \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (142)$$

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

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

$$g(\omega) = \frac{2N}{\pi} (\omega_{max}^2 - \omega^2)^{-1/2} \quad (143)$$

- Плотность состояний для 1D  $\rightarrow \infty$  при  $\omega_{max}^2 = \frac{4\alpha}{m}$ , так как групповая скорость  $\frac{d\omega}{dk} \rightarrow 0$
- 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  $L_x, L_y, L_z$  (рис. 10.2). Используем ГУ: закрепленные (отражающие) границы. (Для периодических ГУ – ДЗ)

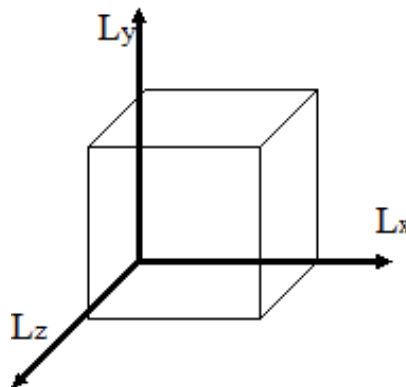


Рис.10.2 Кристалл как 3D прямоугольный «ящик».

- В каждом измерении «ящика» должно укладываться целое число полуволен (удовлетворяем ГУ), то есть  $L_x = \frac{n\lambda}{2}$  и  $k = \frac{\pi n}{L_x}$ .

Тогда волновой вектор фонона:

$$\mathbf{k} = \left( \frac{\pi n_x}{L_x}, \frac{\pi n_y}{L_y}, \frac{\pi n_z}{L_z} \right) \quad (144)$$

- Объем на 1 состояние в k-пространстве:

$$\frac{\pi^3}{L_x L_y L_z} = \frac{\pi^3}{V}, \text{ где } V - \text{объем "ящика"}$$

Плотность состояний: 3D акустические фононы

- Найдем  $g(k)dk$  – число состояний  $\delta N$ , которые имеют волновой вектор между  $k$  и  $\delta k$ . Эти состояния лежат в положительном октанте в сферической «скорлупе» - оболочке радиуса  $k$  и толщиной  $\delta k$ . (ГУ закрепленные границы: стоячие волны)

- Для каждой фононной моды имеем 2 поперечные моды и 1 продольную, то есть 3 моды на точку в k-пространстве

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

$$\delta n = g(k)\delta k = g(\omega)\delta\omega, \quad g(\omega) = g(k)\frac{dk}{d\omega}$$

Для звуковой волны:

$$k = \frac{\omega}{s} \Rightarrow \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{s} \quad \text{и} \quad \boxed{g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 s^3}} \quad (145)$$

- Замечание:

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

$$\frac{1}{s^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \quad (146)$$

Плотность состояний  $g(\omega)$  зависит от:

- закона дисперсии
- размерности системы

- 3D для звуковой волны при  $\omega \rightarrow 0$

$$k = \frac{\omega}{s} \Rightarrow \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{s}, \quad g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 s^3}$$

- 1D для звуковой волны при  $\omega \rightarrow 0$

$$g(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{dk}{d\omega} = \frac{L}{\pi s} = \text{const}$$

## 2. Модель Дебая. Приближение при низких температурах. Теория Эйнштейна.

Модель Дебая: внутренняя энергия

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

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

$$\Rightarrow \omega_D^3 = \frac{6\pi^2 s^3 N}{V} \quad (147)$$

- Внутренняя энергия:

$$U = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} g(\omega) d\omega \quad (148)$$

$$U = \int_0^{\omega_D} \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 s^3} \hbar\omega \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} d\omega = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} d\omega$$

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega \quad (149)$$

- дифференцируем  $U$ , чтобы получить теплоемкость  $C$ :

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 \frac{\frac{\hbar\omega}{k_B T^2} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right]^2} d\omega =$$

$$= 9Nk_B \frac{1}{\hbar^3} \frac{V}{6\pi^2 N s^3} (k_B T)^3 \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^4 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right]^2} d\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) =$$

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

где температура Дебая  $\theta_D$  определяется как:  $\hbar\omega_D = k_B \theta_D$  (150)

### Теплоемкость в модели Дебая (рис. 10.3а)

$$C = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^4 \frac{e^x}{[e^x - 1]^2} dx \quad (151)$$

- Низкие  $T$  ( $T \rightarrow 0$ ):  
- при низких  $T$  высокочастотные моды не возбуждены, поэтому их вкладом в интеграл можно пренебречь для больших  $\omega > \omega_D$  и заменить  $\omega_D$  на  $\infty$

$$C = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\infty} x^4 \frac{e^x}{[e^x - 1]^2} dx = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (152)$$

Закон Дебая:  $C \propto T^3$

- Высокие  $T$ :

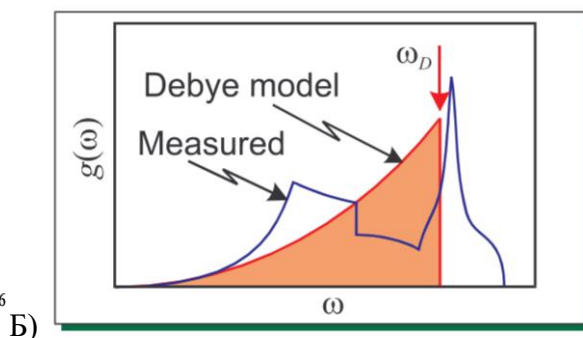
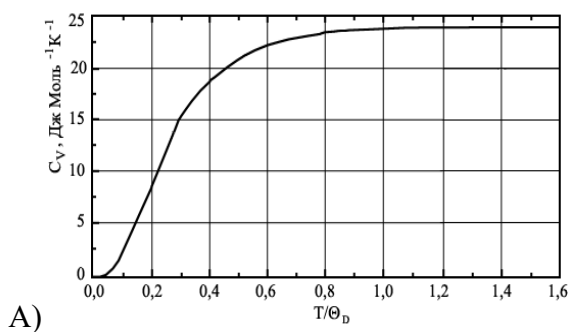
$$\text{Для } T \gg \theta_D, \quad x \ll 1: \quad \frac{e^x}{[e^x - 1]^2} \approx \frac{1}{(1 + x - 1)^2} = \frac{1}{x^2}$$

$$C \approx 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^2 dx = 3Nk_B \quad (153)$$

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

### Температура Дебая $\theta_D$

- $\theta_D$  определяется жесткостью решетки и массой атомов
- чем ниже по таблице Менделеева (от Li к Cs или от C к Pb), тем выше – больше атомы, связи слабее – жесткость
- высокая  $\theta_D$  для алмаза – легкий атом и жесткая решетка
- измеренные и рассчитанная по Дебаю плотность состояний очень близки при низких  $\omega$ , так как  $\omega \propto q$  (рис. 10.3б)



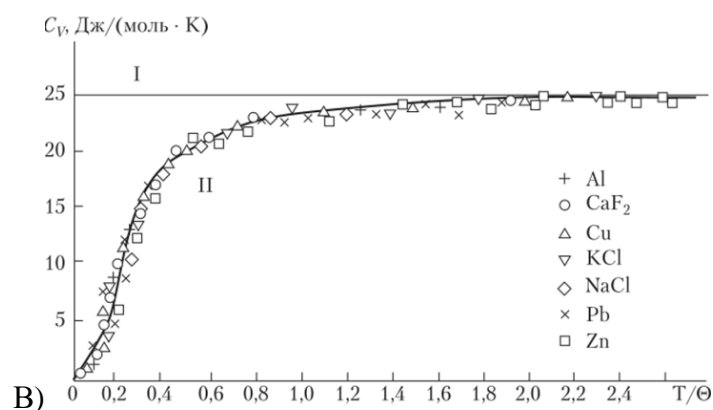


Рис.10.3 а) Теплоемкость в модели Дебая, б) измеренная для Al плотность состояний, сравненная с приближением Дебая, в) модель Дебая для теплоемкости твердых тел (сравнение с экспериментом).

Таблица 8 Температура Дебая для различных химических элементов.

Элемент	$\Theta_D$ , K
Li	344
Na	158
K	91
Rb	56
Cs	38
C	2230
Si	645
Ge	374
Sn	200
Pb	105
Sc	360
Ti	420
V	380
Cr	630
Mn	410
Fe	470
Co	445
Ni	450
Cu	343
Zn	437

### Теплоемкость: резюме

- Эксперимент  $c_p \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$  при «высоких» Т

- Закон Дюлонга и Пти  $c_V = 3R = 3k_B N_A = 25.2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$
- 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  $\omega$ , средняя энергия:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega \exp(-\hbar\omega\beta)}{1 - \exp(-\hbar\omega\beta)} = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (154)$$

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

$$C_V = k_B \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1\right)^2} \quad (155)$$

- ✓ Модель Эйнштейна дает неверное поведение при низких T, так как не учтена плотность состояний (рис. 10.4)

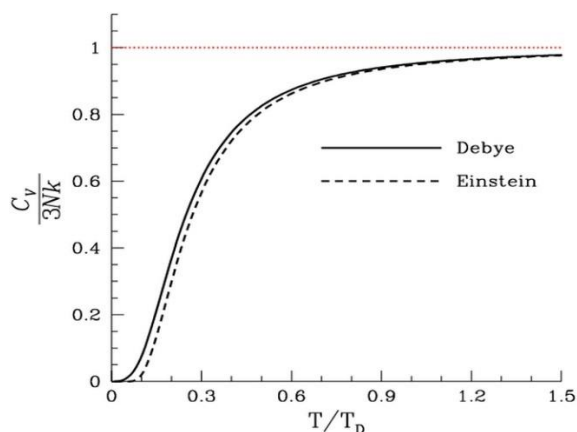


Рис.10.4 Сравнение теплоемкости в модели Дебая и в модели Эйнштейна.

### 3. Теплопроводность. Модели идеального и фононного газа.

#### Теплопроводность

- Фононы и теплопроводность
- фононы – бегущие волны и могут переносить энергию, в том числе тепло
- нужна кинетическая модель
- используем модель идеального газа



Рис.10.5 Закрытая трубка с газом.

#### Процессы переноса в идеальном газе

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

$$\text{Поток } G = -\frac{1}{3} \langle V \rangle l \frac{dG}{dz}, \quad (156)$$

где  $\langle V \rangle$  – средняя скорость молекул,  $l$  – длина свободного пробега.

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

$$W = -\frac{1}{3} \langle V \rangle l \frac{dE}{dz} = -\frac{1}{3} \langle V \rangle l C \frac{dT}{dz} = -\kappa \frac{dT}{dz}, \quad (157)$$

где  $\kappa$  – коэффициент теплопроводности:

$$\boxed{\kappa = \frac{1}{3} \langle V \rangle l C} \quad (158)$$

- 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:



$$\frac{\langle V \rangle}{l} = \frac{\langle V \rangle}{l_1} + \frac{\langle V \rangle}{l_2} + \dots \Rightarrow \frac{1}{l} = \frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_2} + \dots$$

- «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 ангармонической решетке фононы могут рассеиваться. Фонон растягивает/сжимает связи, меняет жесткость ( $\alpha$ ), так что один фонон может дифрагировать на решетке «упругих свойств», создаваемой другим фононом (ср. с нелинейной оптикой)

Средняя амплитуда фонона при 20 K в Ne – 1% межатомного расстояния, что дает значительные изменения в жесткости ( $\alpha$ ).

Температурная зависимость теплопроводности изоляторов

- в изоляторах нет вклада свободных электронов (следующая лекция)
- в чистых кристаллах теплопроводность очень велика: алмаз –  $\kappa=12\,000$  Вт/м/К при 70 K, медь –  $\kappa=380$  Вт/м/К при 300 K
- аморфные твердые тела имеют намного более низкую теплопроводность  $l \sim$  межатомного расстояния,  $l \sim 3\text{Å}$ , резина  $l \sim 10\text{--}20\text{Å}$  при 300 K, полимеры  $\kappa \sim 0.1\text{--}0.2$  Вт/м/К
- теплопроводность сильно зависит от температуры
  - Низкие температуры:
    - мало фононов, доминирует геометрическое рассеяние,  $l = \text{const}$
    - $C \sim T^3 \Rightarrow \kappa \sim T^3$
  - Высокие температуры:
    - $C = 3Nk_B = \text{const}$
    - число фононов  $\sim T \Rightarrow l \sim \frac{1}{T}, \kappa \sim \frac{1}{T}$
  - Промежуточные температуры – можно ожидать теплопроводность между  $\frac{1}{T}$  и  $T^3$  асимптотами, но  $\kappa > \frac{1}{T}$  для чистых образцов. Почему?

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

- Типичное фонон-фононное столкновение ведет к слиянию (рис.9.4а)

- 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  $q_1 + q_2 > \frac{\pi}{a}$ , то есть осуществился процесс переброса. Тогда фонон 3 полетит в другую сторону. Это даст эффективную термализацию.

- С понижением  $T$  меньше фононов имеет энергию, чтобы результирующий фонон (3) «перебросился», поэтому средняя длина свободного пробега растет и, следовательно растет  $\kappa$ .

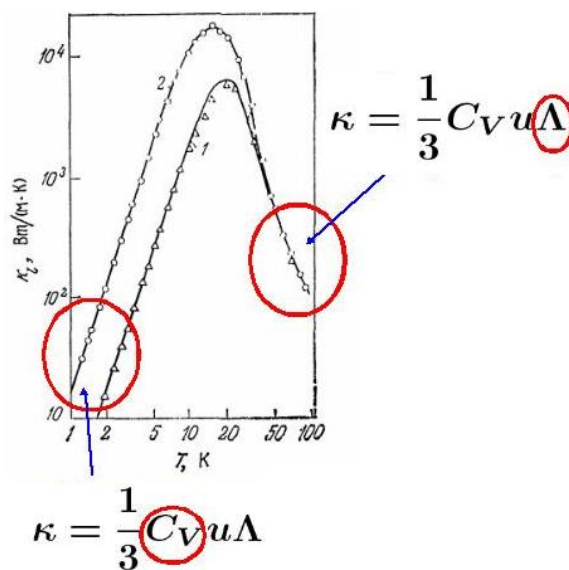


Рис.10.6 Теплопроводность при различных температурах.

Сравнение теплопроводностей «реального» (идеального) и фононного газов:

Фононный газ:

- 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

«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 фононов)

### Теплопроводность: резюме

- Работает формула для идеального газа

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

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

### 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?

## Лекция 11

### ЭЛЕКТРОНЫ В ТВЁРДОМ ТЕЛЕ

#### 1. Движение электронов в твердом теле. Проводимость, сопротивление, рассеяние электронов

Транспорт электронов – язык волновых пакетов

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

Динамика волновых пакетов

- Скорость электрона дается групповой скоростью:

$$v = \frac{d\omega}{dk} \quad (159)$$

- Фазовая скорость не используется в квантовой физике, так как частота  $\omega$  (энергия) определена с точностью до константы, поэтому фазовая скорость  $\omega/k$  не несет смысла – важно только изменение в  $\omega$ .

- $q$  фонона тоже определен с точностью до вектора обратной решетки,  $q$  эквивалентно  $q+G$

- Действие силы на волновой пакет

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

$$\delta\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dk} \delta k = \hbar \frac{d\omega}{dk} \delta k = \hbar v \delta k = f v \delta t \quad (160)$$

- В итоге:

$$\boxed{f = \hbar \frac{dk}{dt}} \quad (161)$$

- 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 электромагнитном поле: модель

Друде

- Если нет столкновений, на электрон действует только сила Лоренца ( $v$  бесконечно растет):

$$\mathbf{f} = m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E} - e\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (162)$$

- Учет столкновения. 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:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= \frac{1}{m^*} (-e\mathbf{E} - e\mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{\mathbf{v}}{\tau} \\ \Rightarrow m^* \left( \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\mathbf{v}}{\tau} \right) &= -e\mathbf{E} - e\mathbf{v} \times \mathbf{B} \end{aligned} \quad (163)$$

Электрическая проводимость

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

$$m^* \frac{\mathbf{v}_{drift}}{\tau} = -e\mathbf{E} \quad (164)$$

- Электронная подвижность определяется как:

$$\mu = \frac{\mathbf{v}_{drift}}{E} = \frac{e\tau}{m^*} \quad (165)$$

- Плотность тока – произведение концентрации электронов, заряда и дрейфовой скорости:

$$\mathbf{j} = n(-e)\mathbf{v}_{drift} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \mathbf{E} = ne\mu\mathbf{E} \quad (166)$$

- Отсюда получаем закон Ома (для проводимости):

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} = ne\mu \quad (167)$$

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

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{фононы}}} + \frac{1}{\tau_{\text{дефекты}}} \quad (168)$$

- Электрон-электронные «столкновения» учесть сложнее, так как надо учитывать корреляцию электронов (сложные уравнения движения)

### Электронное рассеяние и электрическое сопротивление

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

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{1}{\hbar} e\mathbf{E} \quad (169)$$

то есть 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  $\sim 40$  мэВ  $\ll \varepsilon_F$ , поэтому рассеяние на фононах может изменить направление движения электронов (волновой вектор), но совсем немного изменяет 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 (рис. 11.1)

- равновесное состояние сферы Ферми: она смещена в  $k$ -пространстве, то есть электроны имеют среднюю дрейфовую скорость

- частота рассеяния (столкновений)  $1/\tau$  – есть средняя частота. Когда электроны глубоко внутри сферы, они не могут рассеиваться вовсе (почему?), рассеяние сильно на «фронте» движущейся сферы Ферми

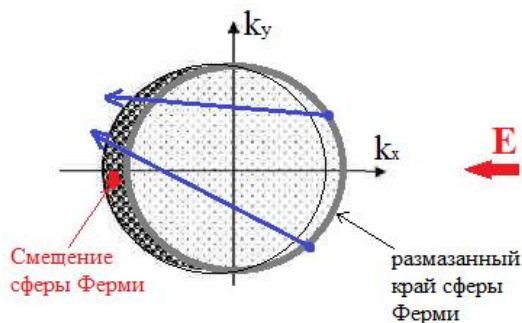


Рис.11.1 Сфера Ферми (фиолетовые стрелки – рассеяние на фононах).

## Температурная зависимость

- 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 фононные состояния заселены и концентрация фононов пропорциональна температуре. Так как  $\tau_{\text{фононы}} \ll \tau_{\text{дефекты}}$ ,  $1/\tau$  и сопротивление пропорциональны температуре  $\Rightarrow$  используют в резистивных термометрах (обычно Pt)

- 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

## 2. Электронная теплопроводность

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

- Подставляем величины для теплоемкости свободных электронов

$$C_{el} = \frac{\partial U_{el}}{\partial T} \approx \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \quad (170)$$

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

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F} v_F l = \frac{1}{3} \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{m^* v_F^2 / 2 k_B} v_F^2 \tau = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3 m^*} \quad (171)$$

- Теплопроводность чистых металлов примерно в 100 раз выше изоляторов при  $T \approx 300\text{K}$ : 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  $T$ )



### 3. Эффект Холла

- приложим магнитное поле  $\mathbf{B}$  перпендикулярно току в проводнике в форме слэба (рис. 11.2). Электроны будет тянуть «вниз» сила Лоренца до тех пор, пока на противоположных боковых сторонах не появится потенциал (электрическое поле), которое остановит поток электронов «вниз»

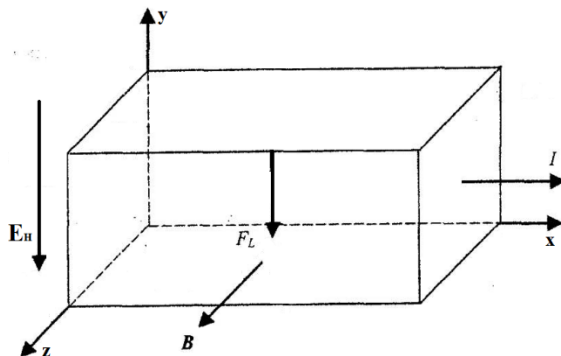


Рис.11.2 Эффект Холла в проводнике.

- сила Лоренца  $=0$  в равновесии:

$$\mathbf{f} = m^* \frac{d\mathbf{v}_{drift}}{dt} = -e\mathbf{E}_H - e\mathbf{v}_{drift} \times \mathbf{B} = 0 \quad (172)$$

- так как

$$\mathbf{j} = n(-e)\mathbf{v}_{drift},$$

то

$$\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}_{drift} = -\frac{1}{ne}\mathbf{B} \times \mathbf{j} = R_H \mathbf{B} \times \mathbf{j}$$

- коэффициент Холла:

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (173)$$

Эффект Холла: эксперимент

- коэффициент Холла ( $n$  – концентрация электронов):  $R_H = -\frac{1}{ne}$

- рассмотрим отношение числа электронов к числу атомов (из эксперимента):

$$\frac{n}{n_{atom}} = -\frac{1}{n_{atom}eR_H},$$

где  $n_{atom}$  – число атомов на единицу объема

- некоторые величины  $\frac{n}{n_{atom}}$  выглядят разумно:

Na: 0.9, K: 1.1, Mg: 1.5, Al: 3.5

- Но некоторые...

Be: -0.2, Cd: -2.2

Знак носителей заряда «неправильный» (!?)

### Модель свободного электронного газа: резюме

#### Понятия:

- Распределение Ферми-Дирака
- Уровень (энергия), волновой вектор, температура Ферми; химический потенциал
- Термализация
- Эффективная масса

#### Объясняет:

- Электронную теплоемкость; при низких  $T$ ,  $\sim T$  (ср. с классикой)
- Электронную теплопроводность металлов
- Закон Ома

#### Не объясняет:

- Эффект Холла
- Зонную структуру

#### Контрольные вопросы

- Сформулируйте приближения модели свободного электронного газа
- Что такое уровень (энергия) Ферми (УФ). Как найти УФ?
- Что такое температура, волновой вектор Ферми?
- Каков вклад электронов в теплоемкость? Как он зависит от температуры?
- Что такое химический потенциал? Как он связан с энергией Ферми?
- Как отличается электронная теплопроводность от решеточной? Какая больше и почему? Как они зависят от температуры?
- Что такое эффект Холла? Что можно узнать о проводнике, измерив его константу Холла и проводимость?
- Что такое дрейфовая скорость электрона в твердом теле?
- Что такое подвижность носителей заряда? От чего она зависит в модели Ферми-газа?
- Как вы понимаете процесс термализации?

- Какие свойства твердых тел не может описать модель свободного электронного газа (Ферми-газа)?

#### 4. Электроны в периодическом потенциале. Теорема Блоха. Модель почти свободных электронов

##### Электроны в периодическом потенциале

- ❖ Теорема Блоха
- ❖ Модель почти свободных электронов
- ❖ Энергетические зоны
- ❖ Дырки

##### Теорема Блоха

- Рассмотрим электроны в кристалле. Трансляционная симметрия решетки означает, что электронная плотность вероятности  $|\psi|^2$  должна быть периодична, как и решетка: неизменна при смещении на вектор решетки

- Следовательно, волновая функция может измениться при смещении только на фазовый множитель  $\delta$ , то есть в 1D для элементарной ячейки длины  $a$  имеем:

$$\psi(x + a) = \psi(x)e^{i\delta} \quad (174)$$

$$\psi(x + na) = \psi(x)e^{in\delta} \quad (175)$$

- Как ранее для фононов, мы можем записать  $\delta = ka$ , где  $k$  меняется в пределах первой зоны Бриллюэна:

$$\psi(x + a) = \psi(x)e^{ika} \quad (176)$$

или

$$\psi(x) = u_k(x)e^{ikx}, \quad (177)$$

где  $u_k(x)$  – функция с периодом  $a$ .

##### Теорема Блоха:

Решения уравнения Шредингера в периодическом потенциале должны иметь вид:

$$\boxed{\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}, \quad \text{где } u_k(\mathbf{r}) \text{ – периодическая функция}$$

Волновая функция – разложение по базису плоских волн

- электронную  $\psi(x)$  можно представить как сумму вкладов по набору базисных функций (аналог преобразования Фурье). Аналогично идее «нормальных мод», где вместо смещения каждого атома, проще работать с нормальными модами

- в квантовой физике собственные функции любого оператора образуют полный набор функций, который можно использовать как базис для представления волновой функции задачи

- базис выбирают так, чтобы как можно меньше базисных волновых функций требовалось для описания рассматриваемого состояния (в идеале одна)

- рассмотрим 1D случай,  $u_k(x)$  периодична, и  $\psi_k(x)$  может быть записана:

$$u_k(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{k,n} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{inG_L x}, \quad G_L = \frac{2\pi}{a}, \quad L - \text{длина кристалла}$$

$$\psi_k(x) = u_k(x) e^{ikx} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{k,n} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k+nG_L)x} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{k,n} |\varphi_{k,n}\rangle \quad (178)$$

Уравнение Шредингера в матричном виде

$$\hat{H}\psi(x) = \varepsilon\psi(x) \quad (179)$$

$$\hat{H} \sum_{m=-\infty}^{\infty} C_{k,m} |\varphi_{k,m}\rangle = \varepsilon \sum_{p=-\infty}^{\infty} C_{k,p} |\varphi_{k,p}\rangle$$

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} C_{k,m} \hat{H} |\varphi_{k,m}\rangle = \varepsilon \sum_{p=-\infty}^{\infty} C_{k,p} |\varphi_{k,p}\rangle \quad (180)$$

Умножаем слева на  $\langle \varphi_{k,n} |$ :

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} C_{k,m} \langle \varphi_{k,n} | \hat{H} | \varphi_{k,m} \rangle = \varepsilon \sum_{p=-\infty}^{\infty} C_{k,p} \langle \varphi_{k,n} | \varphi_{k,p} \rangle$$

Или:

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} H_{nm} C_{k,m} = \varepsilon C_{k,n}, \quad \text{то есть } \mathbf{H}\mathbf{C} = \varepsilon\mathbf{C}$$

$$(\mathbf{H} - \varepsilon\mathbf{I})\mathbf{C} = 0 \quad (181)$$

Собственный вектор  $\mathbf{H}$  задается коэффициентами  $C_{k,n}$  при базисных функциях (бегущих волнах).

1D модель почти свободных электронов

- положения модели:

- Ионы представлены периодическим потенциалом

- Полагаем потенциал слабым (что это?) – нам будет нужно рассматривать состояния сравнимой энергии
- Электрон-электронное взаимодействие (корреляции/обменные эффекты) игнорируются

- для примера рассмотрим 1D случай. За начало координат возьмем координату иона

$$V(x) = \sum_p V_p \cos(pG_l x), \quad \text{где } G_l = \frac{2\pi}{a} \quad (182)$$

Матричные элементы

- матричные элементы гамильтониана с периодическим потенциалом:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{k,n} | \hat{H} | \varphi_{k,m} \rangle &= \int_0^L \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-i(nG_l+k)x} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(mG_l+k)x} dx = \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L e^{-inG_l x} \frac{\hbar^2 (mG_l + k)^2}{2m_e} e^{imG_l x} dx + \\ &+ \frac{1}{L} \int_0^L e^{-i(nG_l+k)x} \left( \sum_p \frac{V_p}{2} (e^{-ipG_l x} + e^{ipx}) \right) e^{i(mG_l+k)x} dx = \\ &= \frac{\hbar^2 (mG_l + k)^2}{2m_e} \delta_{n,m} + \sum_p \frac{V_p}{2} (\delta_{n,m+p} + \delta_{n,m-p}) \end{aligned}$$

- В простейшем случае учитываем только первую гармонику  $V(x)$ , то есть  $p=1$ :

$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & E_{k,-2} & \frac{V_1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{V_1}{2} & E_{k,-1} & \frac{V_1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{V_1}{2} & E_{k,0} & \frac{V_1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{V_1}{2} & E_{k,1} & \frac{V_1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{V_1}{2} & E_{k,2} & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cdot \\ C_{k,-2} \\ C_{k,-1} \\ C_{k,0} \\ C_{k,1} \\ C_{k,2} \\ \cdot \end{pmatrix} = \varepsilon_k \begin{pmatrix} \cdot \\ C_{k,-2} \\ C_{k,-1} \\ C_{k,0} \\ C_{k,1} \\ C_{k,2} \\ \cdot \end{pmatrix} \quad (183)$$

$$\text{где } E_{k,n} = \frac{\hbar^2 (nG_l + k)^2}{2m_e}$$

кинетическая энергия свободного электрона с волновым вектором  $nG_l + k$

### Выбор существенных состояний

- решение уравнения Шредингера, согласно теореме, Блоха должно быть записано в виде:

$$\psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{k,n} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k+nG_L)x} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{k,n} |\varphi_{k,n} \rangle$$

- в случае свободного электрона,  $V(x)=0$ , решение имеет вид (только член с  $n=0$ ):

$$\frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} = |\varphi_{k,0} \rangle \quad (184)$$

- Если мы добавим небольшой  $V(x)$ , тогда член с  $n=0$  останется преобладающим, но появятся малые вклады (коэффициенты  $C_{k,n}$ ) от других базисных состояний

- Чем больше разность энергий между состоянием  $n$  и основным состоянием ( $n=0$ ), тем меньше  $C_{k,n}$  (теория возмущений). Рассмотрим ряд с  $n=1$  в матричном уравнении:

$$\begin{aligned} \frac{V_1}{2} C_{k,0} + E_{k,1} C_{k,1} + \frac{V_1}{2} C_{k,2} &= \varepsilon_k C_{k,1} \\ \frac{V_1}{2} C_{k,0} + (E_{k,1} - \varepsilon_k) C_{k,1} + \frac{V_1}{2} C_{k,2} &= 0 \\ C_{k,1} &\approx \frac{\frac{V_1}{2} C_{k,0}}{\varepsilon_k - E_{k,1}} \end{aligned} \quad (185)$$

- Для малых потенциалов нам нужно рассмотреть только вклад базисных состояний с энергией, ближайшей к основному состоянию с  $n=0$

## Лекция 12

### ПРОВОДНИКИ И ИЗОЛЯТОРЫ

#### 1. Модель почти свободных электронов (продолжение)

Выбор существенных состояний

- Значения  $k$  возможных состояний в 1D:

$$C_{k,1} \approx \frac{\frac{V_1}{2} C_{k,0}}{\varepsilon_k - E_{k,1}}$$

- Для «слабых» потенциалов только состояния  $|\varphi_{k,n} \rangle$  с энергией, близкой к  $|\varphi_{k,0} \rangle$ , будут иметь заметный вклад в полную волновую функцию
- Для малых  $k$  это состояние имеет  $k - G_l$  имеет существенно другую энергию, поэтому вклад  $C_{k,1}$  очень мал, имеем плоскую волну

Вблизи границы зоны Бриллюэна

- Два состояния с близкой энергией – оба дают существенный вклад
- При  $k = G_l/2$  оба состояния эквивалентны и дают одинаковый вклад – две стоячие волны:

$$\psi_+(x) = \frac{1}{2} (|\varphi_{\frac{G_l}{2}} \rangle + |\varphi_{\frac{G_l}{2}} \rangle) \propto \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad (186)$$

$$\psi_-(x) = \frac{1}{2} (|\varphi_{\frac{G_l}{2}} \rangle - |\varphi_{\frac{G_l}{2}} \rangle) \propto \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad (187)$$

- Два состояния близкой энергии – значительный вклад от обоих:

$$\begin{pmatrix} E_{k,-1} & \frac{V_1}{2} \\ \frac{V_1}{2} & E_{k,0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{k,-1} \\ C_{k,0} \end{pmatrix} = \varepsilon_k \begin{pmatrix} C_{k,-1} \\ C_{k,0} \end{pmatrix} \quad (188)$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} E_{k,-1} - \varepsilon_k & \frac{V_1}{2} \\ \frac{V_1}{2} & E_{k,0} - \varepsilon_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{k,-1} \\ C_{k,0} \end{pmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow (E_{k,-1} - \varepsilon_k)(E_{k,0} - \varepsilon_k) - \left(\frac{V_1}{2}\right)^2 = 0$$

$$\Rightarrow \varepsilon_k^2 - (E_{k,-1} + E_{k,0})\varepsilon_k + E_{k,-1}E_{k,0} - \left(\frac{V_1}{2}\right)^2 = 0$$

$$\Rightarrow \varepsilon_k = \frac{(E_{k,-1} + E_{k,0})}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_{k,-1} + E_{k,0})^2}{4} - E_{k,-1}E_{k,0} + \left(\frac{V_1}{2}\right)^2}$$

$$\Rightarrow \varepsilon_k = \frac{(E_{k,-1} + E_{k,0})}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_{k,-1} + E_{k,0})^2}{4} + \left(\frac{V_1}{2}\right)^2} \quad (189)$$

Эффективная масса

- Закон дисперсии:

$$E = E_0 + 2\beta \cos ka \quad (190)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = 2\beta a^2, \quad k \rightarrow 0$$

- Свободная частица

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = \frac{\hbar^2}{m} \quad (191)$$

- Эффективная масса

$$m_{eff} = \frac{\hbar^2}{2\beta a^2} \quad (192)$$

- Шире зона ( $2\beta \uparrow$ ), меньше эффективная масса.
- В пределе узких зон ( $2\beta \rightarrow 0$ ), электрон неподвижен

## 2. Модель сильно связанных электронов. Энергетические зоны в разных моделях

Энергетические зоны в модели почти свободных электронов

- высокие фурье-гармоники потенциала:

$$V(x) = \sum_n V_n \cos(nG_L x) \quad (193)$$

связывают состояния высокой энергии и дают запрещенные зоны (энергетические щели)  $V_n$  при  $k = nG_L/2$

- Потенциал «сворачивается» в пространстве  $\mathbf{k}$ , имеют значения только  $\mathbf{k}$  из первой зоны Бриллюэна



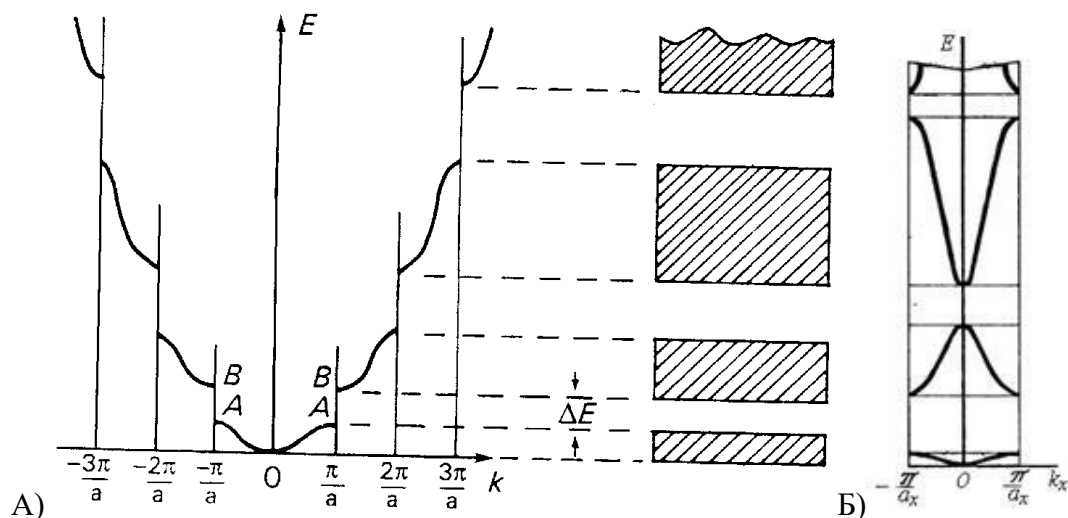


Рис.12.1 а) Расширенная зонная схема, б) схема приведенных зон.

### 3. Проводники и изоляторы. Блоховские осцилляции

Металлы и изоляторы: 1D

- Материал может проводить, только если имеются пустые состояния, доступные для электронов. Иначе электронам нет возможности менять состояние

- Состояния электронов в  $k$ -пространстве разделены на  $2\pi/L$ . Но  $L=Na$ , поэтому имеется  $N$   $k$ -состояний, и  $2n$  электронных состояний в 1-ой зоне Брютлюэна

- 1 электрон на атом? 1я зона наполовину заполнена → проводник (металл)
- 2 электрона на атом? 1я зона полностью заполнена → изолятор
- 3 электрона на атом? 2-я зона наполовину заполнена → проводник (металл)

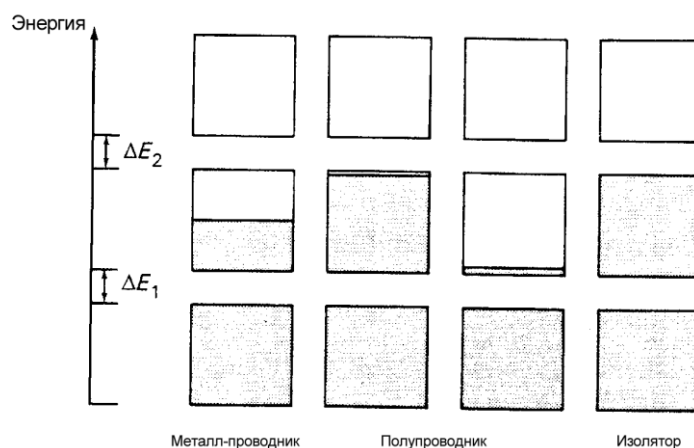


Рис.12.2 Заполнение энергетических уровней и тип материала.

## Проводимость/сопротивление

Без электрического поля электроны находятся в основном состоянии, под действием электрического поля заполненные состояния движутся, но электроны все время рассеиваются обратно к основному состоянию.

### Блоховские осцилляции

- Если рассеяние электронов слабое, то постоянное электрическое поле приводит к непрерывному движению занятых состояний по k-пространству
- При этом групповая скорость и координаты электронов осциллируют

### Наблюдение блоховских осцилляций

В твердом теле:

- Мешает высокая частота рассеяния, ее надо ограничить (гелиевые T, 4K), чтобы сделать меньше, чем время пересечения электронными состояниями зоны Бриллюэна  $\tau = \frac{1}{v} = \frac{\hbar}{eEa}$
- Создали огромную элементарную ячейку в 1D ('сверхрешетка' с 34 слоями GaAs и 6 слоями  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ ), что дает очень маленькую первую зону Бриллюэна в k-пространстве ( $2\pi/a$ )
- Частота  $\nu$  «попала» в ТГц диапазон,  $\nu$  зависит от приложенного электрического поля [Phys. Rev. Lett. 70, 3319 (1993)]

- ультрахолодные атомы Cs:

Атомы удерживаются в решетке из стоячих оптических волн (создается лазерами) и на них действуют постоянной силой (лазерным излучением – наблюдали измерение распределения атомов по их импульсам [Phys. Rev. Lett. 76, 4508 (1996)])

## 4. Дырки

В отсутствии электрического поля несколько пустых состояний находятся вблизи «потолка» зоны. При приложении электрического поля электроны будут двигаться в обратную сторону из-за того, что они имеют отрицательный заряд, таким образом, будут двигаться заполненные состояния, что эквивалентно движению дырок.

«Дырки» - способ описания состояния.

Энергия для создания дырки: чем ниже исходное состояние, тем больше энергии необходимо вложить в систему

## Дырочные зоны: поведения электрона и дырки

**Поведение электрона** (т.е. электрона в заполненной зоне, который не компенсируется пустым состоянием:

Импульс:

Полный импульс зоны за счет электрона в состоянии на противоположной стороне (зоны) от дырки и  $k$  зоны («импульс») – от состояния на противоположной стороне  $k$  незанятого состояния

Ток:

Полный ток зоны за счет электрона, движущегося в направлении, противоположном направлению групповой скорости в положении дырки

Полный ток создается электроном в состоянии, на противоположной стороне от дырки

**Эквивалентное поведение дырки:**

Импульс:

$k$  дырки дает правильный  $k$  и импульс за счет незанятого состояния в зоне

Ток:

полный ток за счет положительной дырки, движущейся с групповой скоростью

## Дырочная модель

- эффективная масса:

$$m^* = \hbar^2 / \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} \quad (194)$$

- «на потолке зоны» отрицательная кривизна  $\rightarrow$  отрицательная эффективная масса  $\rightarrow$  электроны ускоряются в направлении, противоположном направлению силы («не естественно»)

- Намного естественнее рассматривать движение дырок с положительными зарядом и массой, которые двигаются ожидаемым образом: Дырочная зона выглядит как зона свободных частиц.

- Зачем дырочная модель? Хотим модель (картину), помогающую нам в «понимании» и требующая минимальных ментальных усилий и расчетов для описания твердого тела

### Взаимодействие с фотонами – зонная модель (рис. 12.3)

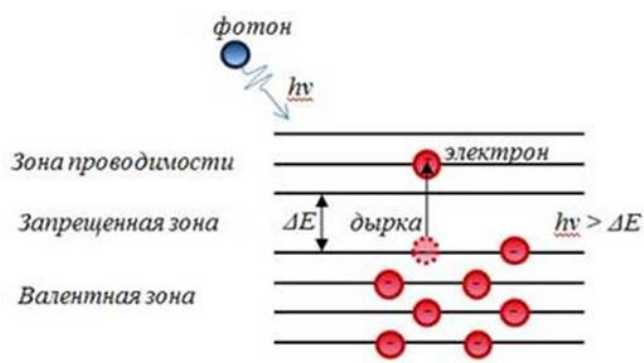


Рис.12.3 Взаимодействие света с полупроводником.

### Электроны в периодическом потенциале: резюме

- Теорема Блоха
- Модель почти свободных электронов: происхождение энергетических щелей
- Энергетические зоны: металлы и изоляторы
- Блоховские осцилляции
- Модель сильно-связанных электронов\*
- Понятие дырки



ФИЗИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА



*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ