



ФИЗИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ОСНОВЫ ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

ХОХЛОВ
ДМИТРИЙ РЕМОВИЧ

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
СТУДЕНТА ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
КУДИМОВА ДМИТРИЯ КОНСТАНТИНОВИЧА



Содержание

Лекция 1	6
Введение	6
Абсолютно черное тело	6
Фотоэффект	9
Соотношение волновых и квантовых характеристик света	9
Излучение атома водорода	10
Планетарная модель атома	10
Теория атома по Бору	11
Волна де Бройля	11
Момент импульса электрона на стационарной орбите	12
Корпускулярно-волновой дуализм. Неопределенность Гейзенберга	12
Лекция 2	13
Волновая функция. Уравнение Шредингера	13
Решение уравнения Шредингера для простых случаев	14
Спектр атома водорода	16
Лекция 3	18
Атомные орбитали и их заполнение	19
Переход от изолированных атомов к системе	19
Трансляционная симметрия. Теорема Блоха	20
Лекция 4	22
Повторение и учет границ	22
Переход к обратному пространству. Вектор обратной решетки	23
Зона Бриллюэна	23
Объем элементарной ячейки в прямом и обратном пространстве	24
Движение электрона в кристалле	25
Метод почти свободных электронов	26
Учет решетки на примере движения электрона в электрическом поле	26
Понятие эффективной массы	27
Зависимость энергии электрона от квазиимпульса	28
Частица в слабом периодическом потенциале	28
Энергия и поверхность Ферми	29
Лекция 5	30
Движение электрона во внешнем магнитном поле. Квантование спектра. Плотность состояний	30

Уровни Ландау	31
Внешнее магнитное поле. Квантовые осцилляционные эффекты	32
Движение электронов во внешнем электрическом поле	35
Метод почти свободных электронов и метод сильной связи	37
Лекция 6	40
Типы химических связей	40
Колебания атомов в кристаллической решетке	41
Одномерная цепочка одинаковых атомов	42
Одномерная цепочка атомов двух сортов	44
Акустические и оптические колебания	45
Лекция 7	47
Фонон — квант колебаний кристаллической решетки	47
Средняя энергия осциллятора	47
Температура Дебая	48
Полная энергия и теплоемкость кристаллической решетки	48
Модель Эйнштейна	49
Модель Дебая	50
Электронная теплоемкость	51
Ангармонизм колебаний атомов кристаллической решетки	52
Лекция 8	54
Физика полупроводников	54
Статистика носителей заряда в полупроводниках	54
Происхождение электронов и дырок в полупроводнике	55
Химический потенциал в прямозонном проводнике	59
Легирование полупроводников. Доноры и акцепторы	59
Полупроводниковый диод	61
Лекция 9	63
Полевой транзистор	63
Сверхрешетки	65
Эффект Холла	68
Лекция 10	70
Продолжение. Эффект Холла. Квантовый эффект Холла	70
Физика магнитных явлений. Полный магнитный момент, намагниченность и магнитная восприимчивость	73
Диамagnetики и парамагнетики. Законы Кюри и Кюри-Вейсса. Магнитная проницаемость	73

Электрический дипольный и магнитный дипольный момент	74
Гиромагнитное отношение и квантование магнитного момента	74
Опыт Штерна-Герлаха. Понятие о спине	76
Лекция 11	77
Повторение. Магнитные свойства веществ	77
Сложение собственного и механического момента	77
Полный магнитный момент системы нескольких электронов	77
Намагниченность системы атомов. Закон Кюри	78
Простейшая модель диамагнитного атома	79
Парамагнетизм и диамагнетизм в металлах	81
Парамагнетизм при низкой температуре	82
Лекция 12	85
Продолжение. Парамагнетики при низких Т. Правило Хунда	85
Спиновый Гамильтониан. Обменное взаимодействие. Обменный интеграл .	85
Ферромагнетизм. Закон Кюри-Вейсса	86
Размагничивание. Магнитные домены	90
Магноны — спиновые волны	91
Антиферромагнетизм	91
Сверхпроводимость (начало)	92
Лекция 13	94
Продолжение. Сверхпроводимость	94
Сверхпроводник и идеальный проводник. Эффект Мейснера	95
Сверхпроводники 1-го и 2-го рода	96
Вихри Абрикосова	97
Теплоемкость сверхпроводника	97
Туннельный эффект	98
Двухжидкостная модель сверхпроводника	98
Теория Бардина-Купера-Шриффера. Электронные пары	100
Эффект Джозефсона. Квант магнитного потока	100
Лекция 14	102
Физика полимеров. Типы полимеров	102
Агрегатное состояние. Полимерный клубок	102
Классификация по состоянию полимерных молекул	103
Идеальный полимерный клубок. Размер клубка	104
Высокоэластичность	105
Объемные взаимодействия. Переход клубок глобула	107
Вязкоупругость	108

Лекция 1

Введение

Что такое физика конденсированного состояния? Будем сравнивать две энергии

$$\varepsilon_{\text{вз}} \wedge kT,$$

где $\varepsilon_{\text{вз}}$ — характерная энергия взаимодействия атомов и молекул, T — температура, при которой эти атомы и молекулы находятся, k — постоянная Больцмана. Если температура достаточно велика ($\varepsilon_{\text{вз}} \ll kT$), то имеем газ, чаще всего идеальный (ввиду малости энергии взаимодействия). В этой области энергий работают газовые законы. При понижении температуры в какой-то момент $\varepsilon_{\text{вз}} \approx kT$. При дальнейшем понижении энергия взаимодействия может превысить kT . Из этого видно, что, вообще говоря, любой объект может стать предметом изучения физики конденсированного состояния вещества при достаточном понижении температуры.

Абсолютно черное тело

После работ Максвелла и Больцмана оставалось небольшое количество непонятных экспериментальных фактов. Один из них был связан с излучением АЧТ. Электродинамика Максвелла замечательно описывала процессы распространения света, дифракции, интерференции, но не достигла такого успеха в вещах, связанных с испусканием и поглощением света. Абсолютно черное тело — тело, которое, находясь в термодинамическом равновесии со средой, поглощает все падающее на него излучение. Так как оно находится в термодинамическом равновесии со средой и имеет некоторую температуру T , для того, чтобы существовал баланс между приходящей энергией и испускаемой, необходимо, чтобы оно испускало ровно то же количество энергии, что и поглощает.

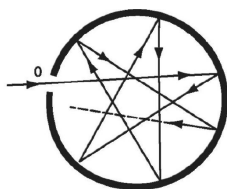


Рис. 1. Простейшая модель АЧТ

Простейшей моделью АЧТ является сфера с маленьким отверстием и отражающими стенками, температура которых T (рис. 1). Происходит многократное переотражение света при его испускании, из-за чего излучение приходит в термодинамическое равновесие со стенками сосуда. В результате излучение, испускаемое из отверстия, обладает свойствами АЧТ.

Рассмотрим произведение $F_\nu d\nu$. $[F_\nu] = \frac{\text{Дж}}{\text{с} \cdot \text{м}^2}$ — спектральная плотность потока излучения АЧТ, то есть энергия в единицу времени, испускаемая единицей площади АЧТ (т.е. единицей площади отверстия) на частоте ν в интервале частот $[\nu, \nu + d\nu]$.

Классическая электродинамика Максвелла давала для этой величины следующее выражение:

$$F_\nu = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \langle \varepsilon \rangle,$$

где ν — частота, c — скорость света, $\langle \varepsilon \rangle$ — средняя энергия колебаний некоторого заряженного осциллятора, излучающего это э/м излучение, на частоте ν .

Согласно статистической физике в случае одномерной задачи

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT,$$

где обе половины kT обусловлены средними значениями кинетической и потенциальной энергий осциллятора. Заметим, что здесь средняя энергия не зависит от частоты. Попробуем более строго посмотреть на эту ситуацию. Если осциллятор находится при температуре T , то это значит, что энергия осциллятора ε будет встречаться с вероятностью $P \propto e^{-\varepsilon/kT}$. Вычислим среднюю энергию такого осциллятора согласно статистической физике:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_0^\infty \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon}{\int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon} \quad \left(\frac{1}{kT} \equiv \beta \right) = -\frac{d}{d\beta} \left(\ln \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \right) = -\frac{d}{d\beta} \ln \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta} = kT$$

Получили такой же результат, что и при использовании качественных соображений. Таким образом, получаем закон Рэлея-Джинса:

$$F_\nu = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} kT$$

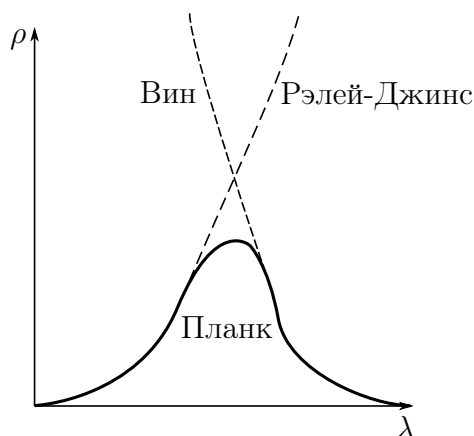


Рис. 2. Закон Рэлея-Джинса, закон Вина и формула Планка.

Он был получен нами из классической электродинамики. Здесь возникает два обстоятельства:

- Теоретическое: интеграл $\int_0^{\infty} F_{\nu} d\nu$ расходится — любое тело при любой температуре должно излучать бесконечную энергию
- Экспериментальное: при низких частотах эксперимент давал выполнение закона Рэлея-Джинса, но далее наблюдался максимум, а затем экспоненциальное падение плотности потока излучения АЧТ. Частоты расхождения экспериментальной зависимости и закона Рэлея-Джинса приходились на видимый и ультрафиолетовый диапазон, что и привело к названию этого расхождения — «ультрафиолетовая катастрофа».

Положение спас Макс Планк, предположивший существование минимальной энергии излучения ε_0 осциллятора для любой фиксированной частоты ν . Таким образом, излучение может происходить только порциями — $\varepsilon_0, 2\varepsilon_0, 3\varepsilon_0 \dots$. При таком дискретном характере излучения интеграл для вычисления средней энергии станет суммой:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\varepsilon_0 e^{-\beta n\varepsilon_0}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\varepsilon_0}} = -\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\varepsilon_0} = \\ &= -\frac{d}{d\beta} \ln \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon_0}} \right] \left(\frac{1}{kT} \equiv \beta \right) = \frac{\varepsilon_0 e^{-\beta\varepsilon_0}}{1 - e^{-\beta\varepsilon_0}} = \frac{\varepsilon_0}{e^{\beta\varepsilon_0} - 1} \end{aligned}$$

Тогда

$$F_{\nu} = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \frac{\varepsilon_0}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1},$$

где ε_0 — энергия порции излучения на частоте ν . Сравнивая экспериментальные результаты и полученную формулу, Планк сделал вывод, что

$$\varepsilon_0 = h\nu,$$

где h — постоянная Планка.

Тогда

$$F_{\nu} = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

— формула Планка (спектральная плотность потока излучения АЧТ). Рассмотрим ее предельные случаи:

- $h\nu \ll kT$: разложим экспоненту в ряд ($e^x \approx 1 + x$) и увидим, что получается формула Рэлея-Джинса
- $h\nu \gg kT$: в знаменателе экспонента с очень большим показателем, пренебрежем единицей. Тогда при больших частотах $F_{\nu} \propto e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ — спектральная плотность потока излучения АЧТ падает экспоненциально. Эта зависимость так же называется законом Вина.

Фотоэффект

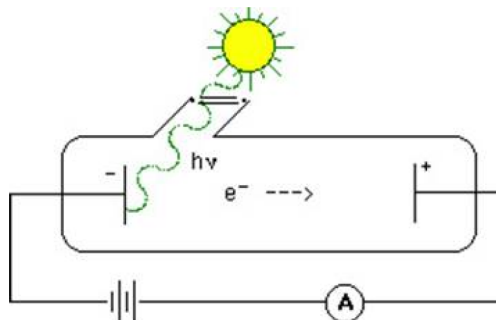


Рис. 3. Вакуумная колба, к которой подключена батарея. Катод освещается светом частоты ν , измеряется ток в цепи.

Законы фотоэффекта:

- 1) Максимальная скорость испускаемого электрона v_{max} определяется только частотой падающего света и не зависит от его интенсивности;
- 2) Существует предельная частота (красная граница), ниже которой фотоэффект не наблюдается при любой интенсивности, причем

$$\frac{1}{2}mv_{max}^2 = h\nu - A,$$

где A - работа выхода электрона из материала катода. При $h\nu < A$ тока в цепи не возникает;

- 3) При фиксированной частоте излучения фототок насыщения прямо пропорционален интенсивности падающего света.

Соотношение волновых и квантовых характеристик света

Величины, характеризующие свет как волну:

циклическая частота: $\omega = 2\pi\nu$,

волновой вектор: $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{n}$,

λ — длина волны света, $\vec{n}$ — единичный вектор, направленный в сторону распространения.

Их связь с величинами, характеризующими свет как поток квантов:

$$\varepsilon = h\nu = \hbar\omega, \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Уравнение теории относительности, связывающее энергию, импульс частицы и ее массу покоя:

$$\left(\frac{\varepsilon}{c}\right)^2 - p^2 = (m_0 c)^2$$

Для фотонов $m_0 = 0$. Следовательно, $\varepsilon = pc$. Тогда

$$\varepsilon = pc = \hbar\omega = \hbar ck,$$

где k — модуль волнового вектора. Таким образом,

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

Излучение атома водорода

Существует ли квантование такого же типа для частиц, не являющихся светом? В конце XIX века опыты по исследованию спектров излучения возбужденных атомов выяснили, что возбужденный атомарный водород излучает не непрерывным спектром, а очень узкими спектральными линиями, располагающимися некоторыми сериями. Получена эмпирическая формула:

$$\frac{1}{\lambda} = T_{n_1} - T_{n_2}, T_n = \frac{R_\infty}{n^2}$$

где R_∞ — постоянная Ридберга, $n = 1, 2, 3 \dots$. Например, для серии с $n_1 = 1$ (серия Лаймана) длины волн ее линий будут задаваться так:

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(1 - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Для более известной (так как в основном приходится на видимый диапазон) серии Бальмера ($n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5 \dots$):

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Планетарная модель атома

Был проведен опыт Резерфорда. В нем с помощью пучка α -частиц производилась бомбардировка тонкой золотой фольги. При взаимодействии с зарядами в атоме α -частицы отклоняются на некоторый угол. Из распределения частиц по углам отклонения можно узнать распределение заряда в атоме. По результатам опыта была построена планетарная модель атома — положительный заряд расположен в очень маленькой области атома ($\sim 10^{-15}$ м), и вокруг него вращаются отрицательно заряженные электроны.



Рис. 4. Схема опыта Резерфорда

Теория атома по Бору

Планетарная модель атома оказалась некорректной. Так как электрон — заряженная частица, и он движется с ускорением вокруг ядра, значит излучает. Тогда он должен терять энергию и со временем упасть на ядро — атом нестабилен. Бор предложил два допущения (постулата), которые «решали» эту проблему — постулаты Бора:

- 1) Атом и атомные системы могут длительно пребывать только в особенных стационарных или квантовых состояниях, каждому из которых соответствует определённая энергия. В стационарном состоянии атом не излучает электромагнитных волн;
- 2) Излучение света происходит при переходе электрона из стационарного состояния с большей энергией в стационарное состояние с меньшей энергией. Энергия излучённого фотона равна разности энергий стационарных состояний:

$$h\nu = \varepsilon_{n_1} - \varepsilon_{n_2}$$

Волна де Бройля

Не только свет обладает корпускулярно-волновыми свойствами, но и другие микрочастицы. Каждой микрочастице ставится в соответствие некоторый волновой процесс, причем его длина волны:

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}$$

Момент импульса электрона на стационарной орбите

Из постулатов можно получить, что

$$L = n\hbar,$$

где L — момент количества движения электрона на n -ой стационарной орбите ($n = 1, 2, 3, \dots$). Если волновой процесс, связанный с электроном, имеющим импульс p , при обхождении орбиты вернется в изначальную точку в той же фазе, то такое состояние окажется стационарным.

$$\frac{2\pi R}{\lambda} = n$$

— стационарное состояние (на длине окружности укладывается целое число длин волн).

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}, L = Rp \Rightarrow L = n\hbar.$$

Электрон как волновой пакет (волна де Бройля):

$$\left(\frac{\varepsilon}{c}\right)^2 - p^2 = (m_0c)^2, m_0 \neq 0$$

Условие стабильности волнового пакета: $v_{\text{фаз}} = \frac{\omega}{k}$ не должна зависеть от ω . При $m_0 = 0$ волновой пакет стабилен, для электрона он уже будет расплываться (т.е. электрон нестабилен). Значит, представление волны де Бройля в виде волнового пакета не очень корректно.

Корпускулярно-волновой дуализм. Неопределенность Гейзенберга

При локализации любого волнового процесса в некотором конечном пространстве при разложении в ряд Фурье получим

$$\Delta x \Delta k \gtrsim 2\pi$$

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

$$\Delta x \Delta p \gtrsim 2\pi\hbar = h$$

— соотношение неопределенности Гейзенберга, не позволяющее задать точно координату и импульс частицы одновременно.

Лекция 2

В макромире соотношение неопределенностей можно не учитывать, так как характерные размеры частиц и их траекторий в макромире на много порядков больше, чем эти неопределенности.

Пример (макромир): пушка делает выстрел под углом к горизонту. Характерные величины для снаряда: $v \sim 10^3 \frac{\text{м}}{\text{с}}$, $m \sim 1 \text{ кг}$. Положим $\Delta v \sim 1 \frac{\text{м}}{\text{с}}$ ($\Delta v \ll v$). Тогда из соотношений неопределенностей $\Delta x \sim 10^{-34} \text{ м}$, что меньше размера атома на 24 порядка. Следовательно, классическое приближение описывает данное явление с очень высокой точностью.

Пример (микромир): движение электрона в атоме. $m_e \sim 10^{-30} \text{ кг}$, положим $\Delta v \sim v \sim 10^7 \frac{\text{м}}{\text{с}}$. Тогда $\Delta p \sim 10^{-23} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}}$, а из соотношения неопределенностей $\Delta x \gtrsim 10^{-10} \text{ м}$ — характерный размер атома водорода $\Rightarrow$ не можем говорить об электроны в атоме как о частице.

Волновая функция. Уравнение Шредингера

Для того, чтобы охарактеризовать состояние частицы в микромире, вводят комплексную величину, называемую волновой функцией (ВФ) частицы $\psi^*(x, t)$ (в трехмерной задаче она зависит от всех координат). ВФ принципиально является ненаблюдаемой величиной, т. е. не существует способа, которым мы можем измерить (определить) ВФ, за исключением некоторых комбинаций ВФ. Например, $\psi^*(x, t)\psi(x, t)$ — плотность вероятности того, что частица в момент времени t имеет координату x .

ВФ удовлетворяет базовому для квантовой теории уравнению, являющемуся обобщением экспериментальных данных — **уравнению Шредингера** (УШ):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}$$

— одномерный случай. Для трехмерной задачи необходимо провести замену $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \rightarrow \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \equiv \Delta \psi$ — оператор Лапласа в декартовых координатах:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

Стационарные состояния — состояния с фиксированной энергией. Вернемся к одномерной задаче и положим, что для таких состояний зависимость от времени следующая:

$$\Psi(x, t) \equiv \psi(x)e^{-i\omega t}, \quad (1)$$

то есть для стационарных состояний будем искать решение в виде колебательного

процесса частотой ω (который задается экспонентой). Подставим (1) в УШ:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} e^{-i\omega t} + V(x) \psi(x) e^{-i\omega t} = \hbar \omega e^{-i\omega t} \psi(x)$$

После сокращения на экспоненту получим УШ для стационарного состояния:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x) = \hbar \omega \psi(x) \equiv E \psi(x)$$

Решение уравнения Шредингера для простых случаев

- $V \equiv 0$ — свободная частица.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0$$

$\psi(x) = \psi_0 e^{ikx}$, $k = \text{const}$ — волновое число этого волнового процесса

$$-k^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0 \Rightarrow k = \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$\Psi(x, t) = \psi_0 e^{i(kx - \omega t)}$ — ВФ свободной частицы — бегущая волна.

Для классической частицы $E = \frac{p^2}{2m}$. Тогда длина волны волнового процесса, связанного с ВФ, оказывается равна длине волны де Бройля:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \lambda = \frac{h}{p} \equiv \lambda_{\text{дБ}}, p = \hbar k$$

Для этого случая ($V \equiv 0$) полная энергия частицы $E = E_{\text{кин}}$, и она меняется (от 0 до ∞) непрерывно и квадратично по импульсу.

- Запрет частицу в **бесконечной потенциальной яме**: $V(x) = \begin{cases} 0, 0 < x < L \\ \infty, x < 0 \cup x > L \end{cases}$
(рис. 5).

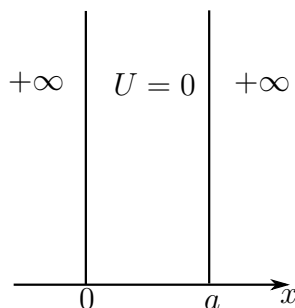


Рис. 5. Бесконечная потенциальная яма.

Решение уравнения останется тем же, но изменятся граничные условия. Бегущая волна — линейная комбинация синусов и косинусов. За пределами ямы $\psi \equiv 0$, так как вероятность найти ее под бесконечным потенциальным барьером нулевая. ВФ должна быть непрерывной, но на границах есть разрыв, значащий бесконечную кинетическую энергию. Для его устранения нам нужны следующие граничные условия: $\psi(0) = \psi(L) = 0$. Тогда из ЛК $\{\cos(kx), \sin(kx)\}$ можно выбросить косинусы, так как они не удовлетворяют граничным условиям.

$$\sin(0) = 0, \sin(kL) = 0 \Rightarrow kL = \pi n \Rightarrow k = \frac{\pi n}{L}, n \in \mathbb{Z}$$

Теперь импульс $p = \hbar k$ принимает только дискретные (квантованные) значения. Тогда и энергия может принимать только определенные (квантованные) значения E_n , определяемые квантовым числом $n = 1, 2, 3, \dots$:

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2}$$

Заметим, что при уменьшении L дистанция между уровнями энергии возрастает, а в пределе $L \rightarrow \infty$ они приближаются все ближе друг к другу и образуют непрерывный континуум, т. е. как в случае свободной частицы. Этот факт также связан с соотношением неопределенностей. Есть еще один интересный факт: даже при $n = 1$ полная энергия системы не равна потенциальной: $E \neq V$ (не можем «остановить» частицу).

- **Трехмерная потенциальная яма.** $V = 0$, если $\begin{cases} 0 < x < L \\ 0 < y < L \\ 0 < z < L \end{cases}$ и $V = \infty$ в

любом другом случае. Трехмерное УШ в декартовых координатах:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + V\psi = E\psi$$

Будем искать решение УШ в виде

$$\psi = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$$

Подставим в УШ:

$$\left(\frac{1}{\psi_1} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + \frac{1}{\psi_2} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial y^2} + \frac{1}{\psi_3} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial z^2} \right) + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0$$

Каждое из слагаемых в скобках должно быть отрицательной константой:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\psi_1} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} &= -k_1^2 \\ \frac{1}{\psi_2} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial y^2} &= -k_2^2 \\ \frac{1}{\psi_3} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial z^2} &= -k_3^2\end{aligned}$$

Тогда решение этого уравнения

$$\psi = \psi_0 \sin(k_1 x) \sin(k_2 y) \sin(k_3 z), k_1 = \frac{\pi n_1}{L}, k_2 = \frac{\pi n_2}{L}, k_3 = \frac{\pi n_3}{L}, n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

$$E \sim \frac{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)}{L^2}$$

Для каждого измерения существует свое квантовое число.

n_1	n_2	n_3	
2	1	1	— для таких значений квантовых чисел энергии будут одина-
1	2	1	
1	1	2	

ковыми. Такие энергетические уровни называются **вырожденными**. Число различных ВФ (состояний), соответствующих одной и той же энергии, называется **степенью вырождения** (для данного случая степень вырождения — 3). Итак:

- 1) для n -мерной задачи появляются n квантовых чисел;
- 2) набор квантовых чисел определяет ВФ частицы (т. е. ее состояние);
- 3) энергия, соответствующая каждой данной ВФ, для разных ВФ может приобретать то же самое значение — энергетический уровень вырожден.

Спектр атома водорода

Основные идеи:

- 1) электрон находится в кулоновском потенциале ядра $V(r) = -\frac{e^2}{r}$;
- 2) так как ядро значительно массивнее электрона, пренебрегаем его подвижностью.

В данной задаче присутствует сферическая симметрия задачи, поэтому перейдем в сферические координаты: $(x, y, z) \rightarrow (r, \theta, \phi)$. Для трех сферических координат также вводятся три следующих квантовых числа:

n	$\rightarrow 1, 2, 3, \dots$	— главное квантовое число
l	$\rightarrow 0, \dots, (n-1)$	— орбитальное квантовое число (для фиксированного n)
m_l	$\rightarrow -l, \dots, 0, \dots, l$	— квантовое число, соответствующее азимутальному углу φ .

$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$
$n = 2$	$l = 0$	$m_l = 0$
	$l = 1$	$m_l = -1$
		$m_l = 0$
		$m_l = 1$

ВФ, как и в случае декартовых координат, будет зависеть от этих трех квантовых чисел, но энергия для атома водорода зависит только от одного из них — главного квантового числа, причем

$$E_n = -\frac{R_\infty}{n^2}, R_\infty = \frac{me^4}{2\hbar^2} \text{ — постоянная Ридберга } (m, e \text{ — масса и заряд электрона}).$$

Какова степень вырождения этих уровней для разных значений n ?

Как видно из таблицы, $n = 2$ дает четыре различные ВФ, соответствующие одной и той же энергии (кратность вырождения = 4). Можно показать, что для состояния атома водорода с главным квантовым числом n кратность вырождения = n^2 . Существует еще одно квантовое число — проекция спина. Оно может иметь для каждого из состояний в таблице два значения ($s = \pm\frac{1}{2}$). Связано оно с наличием собственного момента количества движения у электрона. Таким образом, оно добавляется к «координатным» квантовым числам и степень вырождения становится $2n^2$.

Физический смысл l и m_l : рассмотрим модуль полного механического момента электрона $L = |\vec{L}|$ ($\vec{L} = m[\vec{r} \times \vec{v}]$ — классический механический момент количества движения). Оказывается, L квантуется: $L^2 = l(l+1)\hbar^2 \rightarrow |L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$. Рассмотрим проекцию момента количества движения L_z на любую наперед заданную ось z . Эта величина будет равна $L_z = m_l\hbar$. Вектор полного момента не является сохраняющейся величиной (не направлен вдоль какой-то наперед заданной оси), а его проекция и модуль — являются.

Лекция 3

Как можно видеть, $|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ всегда больше, чем максимальная проекция механического момента на какую-то ось ($L_z = m_l\hbar$). Это означает, что механический момент не может быть направлен вдоль какой-то оси.

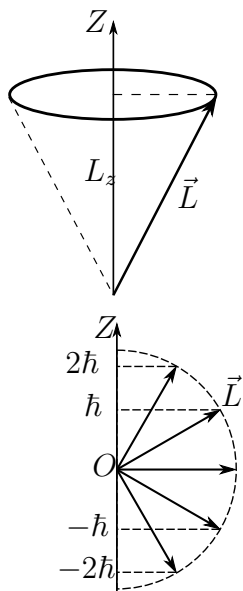


Рис. 6. Верхний рисунок — «прецессирующий» вектор $\vec{L}$. Нижний рисунок — вид сбоку, возможные плоскости «прецессии» $\vec{L}$ (показана ситуация с $l = 2$).

Он как бы прецессирует (см. рис. 6) вокруг оси z таким образом, что его проекция и модуль являются сохраняющимися величинами.

Данная теория с высокой точностью объяснила спектр излучения атома водорода, но в случае более сложных атомов возникли сложности:

- 1) для квантовых частиц, спин которых полуцелый (фермионы), справедлив **принципом Паули**: в состоянии, описываемом определенным набором квантовых чисел s, n, l, m_l , может находиться только одна частица с полуцелым спином (фермион) — электроны вынуждены занимать все более и более высокие уровни в энергетическом спектре;
- 2) уже не является задачей двух тел — нет точного аналитического решения, но есть приближенное (как у задачи трех тел). Главное свойство задачи — она центрально-симметричная (энергия обратно пропорциональна квадрату расстояния до ядра, взаимодействие с которым и дает основной вклад в энергию). Проявляется взаимодействие с другими электронами, но по-прежнему оказывается, что в этой задаче можно характеризовать электрон набором квантовых чисел (n, l, m_l) по той причине, что задача центрально-симметричная, но в этой задаче, в отличие от атома водорода, энергия начинает зависеть не только от главного квантового числа n , но и от орбитального квантового числа l (чем больше l , тем выше энергия электрона при заданном n).

Обозначения для l из спектроскопии:

s	p	d	f
0	1	2	3

Если говорят, что электрон находится в $2s$ состоянии, то это значит, что для него $n = 2, l = 0$.

Атомные орбитали и их заполнение

Энергия у $4s$ меньше, чем у $3d$ — заполняется раньше.

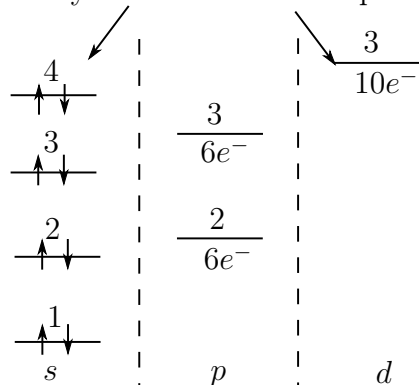
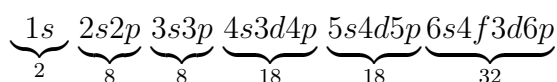


Рис. 7.

На рис. 7 можно видеть порядок заполнения энергетических уровней электронов. Стрелками схематически обозначены два возможных направления спина электронов. Цифра над уровнем соответствует главному квантовому числу n . Заполнение происходит снизу вверх, т. е. $1s - 2s - 2p - 3s - 3p - 4s - 3d - \dots$



Каждой фигурной скобкой отмечена заполненная электронная оболочка, и подписано количество электронов в ней. При заполнении электронной оболочки получается благородный

газ (и заканчивается очередной ряд в таблице Менделеева). Вся периодическая таблица химических элементов полностью составляется с помощью постепенного заполнения электронами энергетических уровней согласно принципу Паули.

Переход от изолированных атомов к системе

Сначала разнесем атомы на бесконечное расстояние. Тогда, очевидно, каждый атом будет обладать приведенной выше системой энергетических уровней. После чего начнем сближать эти атомы. Что будет происходить с этими уровнями?

Допустим, что у нас было N атомов, в каждом из которых был некий n -ный уровень энергии со степенью вырождения g_n ($n \rightarrow g_n$). Интуитивно понятно, что сначала начнется взаимодействие между наиболее внешними атомными оболочками. Ранее, на бесконечности, все три направления были эквивалентными. Когда мы начинаем сближение, направление, со стороны которого идет другой атом, становится выделенным. Из этого следует, что вырождение будет частично снято. Расщепление уровней (снятие вырождения) тем больше, чем ближе атомы друг к другу.

На рис. 8 схематично изображено расщепление в практически непрерывную полосу энергии внешних энергетических уровней атома при сближении с другим атомом. При этом внутренние уровни (с меньшей энергией) почти не «чувствуют» другой атом. Не случайно непрерывная полоса энергии находится ниже изначального уровня — есть экспериментальный факт, что твердые тела существуют, а следовательно, это состояние энергетически выгодно.

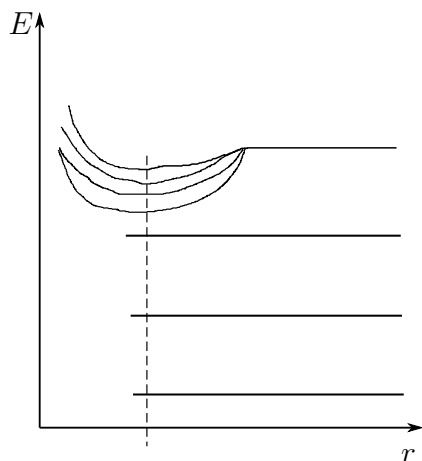


Рис. 8. Зависимость энергетических уровней от расстояния между атомами r .

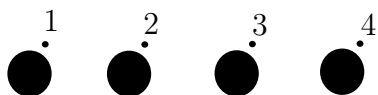
При дальнейшем уменьшении расстояния энергия идет вверх (электроны с одинаковыми квантовыми числами оказываются все ближе — но они не могут находиться в одной пространственной области согласно принципу Паули, атомы начинают отталкиваться). Существует некоторое оптимальное расстояние, на котором атомы находятся друг относительно друга. Полное количество состояний в каждой полосе равно $N g_n$.

- 1) природа сил притяжения — зависит от типа химической связи;
- 2) полное количество состояний в каждой полосе равно $N g_n$;
- 3) третье свойство дается наиболее важной теоремой в физике твердого тела — **теоремой Блоха**.

Трансляционная симметрия. Теорема Блоха

Наиболее важным свойством твердых тел, определяющим свойства полос энергии, является то, что в кристаллах называется **трансляционной симметрией**. **Трансляционная симметрия** означает, что существуют три базисных вектора $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ и $\vec{a}_3$ таких, что при параллельном переносе (трансляции) кристаллической решетки на вектор, являющийся линейной комбинацией трех базисных векторов, кристаллическая решетка переходит сама в себя.

Это понятие — идеализация, которую мы берем для первого приближения. В реальном кристалле атомы из приграничных областей кристалла не перейдут сами в себя, но в кристаллическом веществе около $N \sim 10^{23}$ атомов в см^3 . В приграничной области число атомов по порядку величины $N^{\frac{2}{3}}$, что на много порядков меньше общего числа атомов, в связи с чем ими мы и пренебрегаем. Таким же образом можно показать, что примеси, дефекты кристаллической решетки и тепловое движение атомов также вносят достаточно малый вклад.



Поскольку атомы расположены периодически, и электроны принципиально не различимы, плотности вероятности нахождения электрона в точках 1, 2, 3, 4 (см. рис. слева) одинаковы:

$$|\psi(\vec{r})|^2 = |\psi(\vec{r} + \vec{a})|^2, \vec{a} — \text{ЛК базисных векторов.}$$

Фактически это означает, что ВФ $\psi(\vec{r} + \vec{a}) = C(\vec{a})\psi(\vec{r})$ может измениться только на некоторый фазовый множитель $C(\vec{a})$, причем $|C(\vec{a})|^2 = 1$.

Далее для простоты сдвигаемся в сторону $\vec{a}_1$ одним из двух способов: сразу ($\vec{a} = n_1\vec{a}_1$) или через промежуточную точку (в два этапа — сначала переходим на n'_1 узлов, а затем на n''_1 таким образом, что $n_1 = n'_1 + n''_1$). Как преобразуется ВФ?

$$\text{«Сразу»}: \psi(\vec{r} + n_1\vec{a}_1) = C(n_1\vec{a}_1)\psi(\vec{r})$$

$$\text{«Промежуточная точка»}: \psi(\vec{r} + n_1\vec{a}_1) = C(n''_1\vec{a}_1)\psi(\vec{r} + n'_1\vec{a}_1) = C(n''_1\vec{a}_1)C(n'_1\vec{a}_1)\psi(\vec{r})$$

$$\text{Отсюда видно, что } C(n_1\vec{a}_1) = C(n''_1\vec{a}_1)C(n'_1\vec{a}_1)$$

$$\ln(C(n_1\vec{a}_1)) = \ln(C(n''_1\vec{a}_1)) + \ln(C(n'_1\vec{a}_1))$$

$$n_1\vec{a} = n'_1\vec{a} + n''_1\vec{a}$$

$$\ln(C(n_1\vec{a}_1)) \sim |n_1\vec{a}_1|$$

$$\text{Вспоминая условие нормировки для } C, \text{ получим } C(n_1\vec{a}_1) = e^{in_1\vec{k}\vec{a}_1},$$

где $\vec{k}$ — некоторый вещественный вектор. Обобщим:

$$\boxed{\psi(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i\vec{k}\vec{a}}\psi(\vec{r})},$$

т. е. при движении аргумента ВФ на вектор трансляции, то она просто домножается на фазовый множитель $e^{i\vec{k}\vec{a}}$ — одна из формулировок **теоремы Блоха**.

Попробуем понять физическую суть этой формулировки. Рассмотрим функцию $u(\vec{r}) = \psi(\vec{r})e^{-i\vec{k}\vec{r}}$. Отсюда видно, что $\psi(\vec{r}) = u(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$ — похоже на бегущую волну с амплитудой $u(\vec{r})$.

$$u(\vec{r} + \vec{a}) = \psi(\vec{r} + \vec{a})e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{a})} = e^{i\vec{k}\vec{a}}\psi(\vec{r})e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{a})} = \psi(\vec{r})e^{-i\vec{k}\vec{r}} \equiv u(\vec{r})$$

— периодическая функция с периодом кристаллической решетки. Таким образом, более физическая формулировка **теоремы Блоха**: ВФ частицы $\psi(\vec{r})$, помещенной в кристаллическую решетку, есть произведение $\psi(\vec{r}) = u(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$ функции периодической с периодом кристаллической решетки $u(\vec{r})$ на бегущую волну (экспоненту).

В результате ВФ электрона в кристаллической решетке — бегущая волна, амплитуда которой промодулирована с периодом кристаллической решетки — в идеальном кристалле электрон движется без диссипации.

Лекция 4

Повторение и учет границ

Если мы говорим о свободном электроде, то рассматриваемый потенциал $V \equiv 0$ (так как нет решетки). Если мы говорим о теореме Блоха, то в периодическую функцию $U(r)$ мы можем тождественно представить как равную единице: $U \equiv 1$. Соответственно, ВФ имеет вид

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Импульс свободного электрона связан с волновым вектором простым соотношением: $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Если у нас не свободный электрон, а электрон, находящийся в кристалле, то здесь ситуация становится другой: потенциал не равен нулю: $V \neq 0$ (так как существует потенциал, накладываемый решеткой), поэтому в этом случае мы говорим не об импульсе, а о **квазиимпульсе** $\vec{p}$, и, соответственно, вместо волнового вектора о **квазиволновом векторе** $\vec{k}$. Свойства этих величин отличны от их свойств у свободного электрона).

Рассмотрим некоторое произвольное направление в структуре кристалла, в котором задан единичный вектор $\vec{n}_j$. Кристалле — периодическая структура. Кроме того, рассматриваем кристалл уже не бесконечный, а вполне ограниченный, соответственно, линейные размеры кристалла конечны, и L_j - размеры кристалла. Из-за того, что мы ввели конечные размеры кристалла, нам нужно учесть влияние границ, то есть то, как граница влияет на свойства и поведение нашей частицы. Для этого мы вводим понятие **циклические граничные условия**.

Циклические граничные условия предполагают, что на границе кристалла он повторяется бесконечно. На языке ВФ это означает, что

$$\Psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + L_j\vec{n}_j)$$

Отсюда, по теореме Блоха, получаем

$$U(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} = U(\vec{r} + L_j\vec{n}_j)e^{i\vec{k}(\vec{r} + L_j\vec{n}_j)}$$

Мы знаем, что $U(\vec{r})$ периодична. Отсюда делаем вывод, что

$$e^{i\vec{k}L_j\vec{n}_j} = 1$$

Это означает, что проекция квазиволнового вектора $\vec{k}$ на произвольное направление $\vec{n}_j$ должно быть кратно выражению $\frac{2\pi}{L_j}$. Получается следующее:

$$(\vec{k}, \vec{n}_j) = \frac{2\pi}{L_j}n, \quad n = 1, 2, 3$$

Значит, проекция квазиимпульса на некоторое направление в кристалле может принимать только дискретный набор значений. Для свободного электрона ограничений на возможные значения нет, и они могли быть абсолютно любыми. Отсюда **циклические граничные условия**, которые мы стали использовать как метод описания границы, только устраняют неэквивалентность положения электрона в кристалле, но не само наличие границы.

Переход к обратному пространству. Вектор обратной решетки

Допустим, некоторому состоянию в кристалле отвечает определенное значение $\vec{k}_j = \frac{2\pi}{a_j} \vec{n}_j$. Кроме того, укажем вектор $\vec{b}_j$ как вектор обратной решетки. Обратная решетка строится в пространстве квазиволновых векторов или квазиволновых импульсов.

Рассмотрим трансляцию ВФ на периоде решетки. По теореме Блоха расписываем:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r} + a_j \vec{n}_j) &= \underbrace{U(\vec{r} + a_j \vec{n}_j)}_{U(\vec{r})} e^{i \vec{b}_j (\vec{r} + a_j \vec{n}_j)} = \\ &= U(\vec{r}) e^{i \vec{b}_j \vec{r}} e^{i \underbrace{\vec{k}_j}_{\frac{2\pi}{a_j} \vec{n}_j} a_j \vec{n}_j} = \Psi_b(\vec{r}) e^{i \underbrace{\frac{2\pi}{a_j} \vec{n}_j a_j \vec{n}_j}} = \Psi_b(\vec{r}) \end{aligned}$$

Получаем, что при таких значениях квазиволнового вектора ВФ оказывается периодической.

Если теперь ВФ отвечает волновому вектору $\vec{k} = \vec{g}_j + \vec{k}'$, то преобразование можно записать следующим образом:

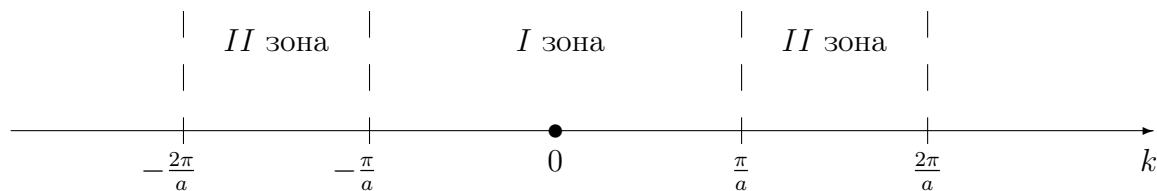
$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + a_j \vec{n}) = e^{i(\vec{g}_j + \vec{k}') a_j \vec{n}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i \vec{g}_j a_j \vec{n}} e^{i \vec{k}' a_j \vec{n}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i \vec{k}' a_j \vec{n}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Таким образом, если два вектора $\vec{k}$ и $\vec{k}'$ отличаются на вектор $\vec{g}_j$, который равен обратной решетке, то ВФ будет описывать два идентичных состояния.

Соответственно, состояния, различные на целое число длин волн обратной решетки, физически неразличимы.

Зона Бриллюэна

Рассмотрим одномерный случай в обратном пространстве для квазиволновых векторов.



Неразличимые состояния возникают только на определенном интервале длиной $\frac{2\pi}{a}$. Если мы выходим за пределы этого интервала, то получаются уже рассмотренные значения. $(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ — первая зона, где значения квазиволнового вектора отвечают нетождественным состояниям. При выходе за пределы этого диапазона абсолютно таким же образом возникают вторые и третьи зоны.

Таким образом, все физические различные состояния, которые мы можем рассмотреть в кристалле, заключены внутри интервала от $-\frac{\pi}{a}$ до $\frac{\pi}{a}$. Эта зона различных состояний называется зоной Бриллюэна.

Если мы говорим о трехмерном случае, то все вводится аналогично, но надо говорить о трех возможных значениях квазиволнового вектора k_x, k_y, k_z . Они могут существенно отличаться, во-первых, из-за различных линейных размеров кристалла, во-вторых, из-за неоднородности свойств материала по различным пространственным направлениям.

$$k_x = \pm \frac{\pi}{a_x}, \quad k_y = \pm \frac{\pi}{a_y}, \quad k_z = \pm \frac{\pi}{a_z}$$

Если мы учитываем, что существуют граничные условия, надо понимать, что диапазон в зоне Бриллюэна ограничен еще и периодичностью $\frac{2\pi}{L_j}$ квазиволнового вектора k , возникающей из-за граничных условий.

Если у нас есть такая периодичность и три пространственных случая, то мы можем говорить о элементарной ячейке в физическом пространстве и в обратном пространстве.

Объем элементарной ячейки в прямом и обратном пространстве

Объем элементарной ячейки в обратном пространстве, построенный на квазиволновых векторах:

$$V_{\vec{k}} = \frac{2\pi}{L_x} \cdot \frac{2\pi}{L_y} \cdot \frac{2\pi}{L_z} = \frac{(2\pi)^3}{V},$$

где V — объем элементарной ячейки в прямом пространстве.

Если перейдем к объему, построенному в пространстве квазиимпульсов, учитывая, что $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, получим:

$$V_{\vec{p}} = \frac{(2\pi\hbar)^3}{V} \quad (2)$$

Элементарной ячейке отвечают два электрона с противоположным спином, это следует из принципа Паули. То есть в физическом пространстве существует ограниченное число различных состояний.

Пусть электроны занимают некий объем в физическом пространстве ΔV . Тогда количество электронов в этом объеме:

$$N = \frac{\Delta V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \underbrace{2}_{\text{спин вверх} + \text{спин вниз}}$$

Мы определили, что в кристалле k ограничено и может принимать только дискретные значения, каждому k может соответствовать только два реальных состояния электрона: со спином вверх и спином вниз, а прямое пространство связано с обратным по формуле (2). Это означает, что если мы выделяем конкретную область пространства, то в ней может находиться вполне конкретное ограниченное количество электронов. Если мы говорим о концентрации электронов: $n = \frac{N}{V}$.

Движение электрона в кристалле

Электрон обладает неким квазиволновым вектором $\vec{k}$, движение происходит в направлении $\vec{n}_j$ в решетке. Предполагаем, что взаимодействие отдельного электрона с каждым атомом свободно, то есть если рассматривать электрон, то отражение электронной волны от каждого иона мало. Но так, как кристалл большой, таких ионов много, а значит, возможность отражения надо учесть.

Пусть $\lambda_B \gg a \Rightarrow$ разность фаз волн, отраженных от соседних атомов, мала. Тогда электрон взаимодействует с решеткой слабо. Этот случай оказывается близок к случаю квазисвободного электрона.

Пусть теперь

$$\underbrace{m\lambda_B = 2a_j}_{\text{условие Вульфа-Брегга}},$$

где m — целое $\Rightarrow$ разность фаз отраженных волн оказывается равной 2π . Это означает, что эти волны складываются, то есть происходит полное отражение электрона в решетке. Это условие называется **условием Вульфа-Брегга** (условием полного отражения). Таким образом, отраженные от соседних атомов волны складываются и усиливаются.

Возьмем ту длину волны, которую мы хотим получить: $\lambda = \frac{2\pi}{|k_j|}$. А условие отражения запишем как

$$(\vec{k}, \vec{n}_j) = \pm \frac{\pi}{a_j} m, \quad m = 1, 2, 3$$

Фактически, это границы зоны Бриллюэна. То есть квазичастица, приближаясь к границе зоны Бриллюэна, отражается, и, соответственно, волна тормозится и становится стоячей.

Отражение электронной волны от границ зоны Бриллюэна — это то ключевое различие, которое возникает при рассмотрении движения электрона в кристалле и движения свободной частицы.

Метод почти свободных электронов

Для более подробного рассмотрения движения электронов в кристалле проще всего использовать квазиклассическое приближение, то есть выписываем функцию Гамильтона:

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = \varepsilon(\vec{p}) + V(\vec{r}),$$

где $V(\vec{r})$ - потенциальная энергия, $\varepsilon(\vec{p})$ - кинетическая энергия. Частица подчиняется законам ньютоновской механики:

$$\vec{V} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{p}} \quad \underbrace{\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}}}_{\text{II 3-н Ньютона}}$$

описание групповой скорости волнового пакета в квантовой механике

Если мы говорим о квантовой частице, то для нее

$$\varepsilon = \hbar\omega \quad \vec{p} = \hbar\vec{k} \Rightarrow V_g = \frac{\partial\omega}{\partial\vec{k}} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\vec{p}} = \vec{V}$$

Учет решетки на примере движения электрона в электрическом поле

Известно, что $\frac{\partial\vec{p}}{\partial t} = \vec{F}$, где F — внешняя сила, а $\vec{p}$ — квазиимпульс.

Рассмотрим стандартное взаимодействие электрона с внешней электрической силой.

$$\vec{F}_{\text{внеш}} = -e|\vec{E}|$$

Если действует такая сила, то за время δt будет совершаться работа $\delta\varepsilon$:

$$\delta t \Rightarrow \delta\varepsilon = |e|EV\delta t, \quad (3)$$

где V — скорость электрона на направление движения. $\delta\varepsilon$ можно переписать в виде:

$$\delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial p}\delta p$$

Мы рассматриваем простой случай, когда все вектора коллинеарны, поэтому можно говорить о скалярах. Подставляя это выражение в (3), получим

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial p}\delta p = V\delta p = |e|EV\delta t$$

Отсюда

$$\frac{\partial p}{\partial t} = |e|E \Rightarrow \text{изменение } p \text{ связано только с действием}$$

внешней силы и не зависит от внутренних сил со стороны решетки

Но то изменение групповой скорости зависит от суммы и внешних, и внутренних сил, действующих на тело.

$$\sum \vec{F}_{\text{внутр}} + \sum \vec{F}_{\text{внешн}} = m_0 \frac{d\vec{V}}{dt}$$

$$\frac{\partial \vec{p}}{\partial t} = \sum \vec{F}_{\text{внешн}}$$

Из этого следует, что для электрона в кристалле не существует выражения $\vec{p} \neq m_0 \vec{V}$. То есть, если мы начали рассматривать не просто свободный электрон, а поместили его в кристалл, то мы не можем напрямую связать импульс этой частицы с его скоростью.

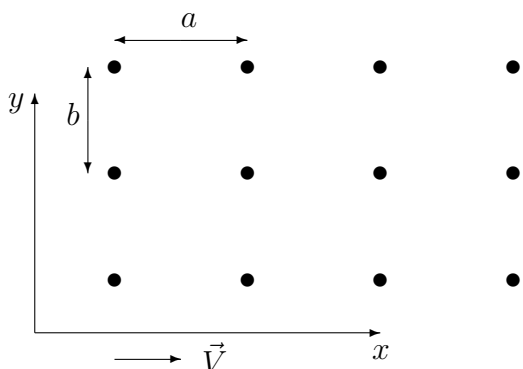
Понятие эффективной массы

Связь, тем не менее, есть, и чтобы ее разобрать, мы рассмотрим то, как ведут себя частицы под воздействием внешней силы.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_j = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_j}\right) = \underbrace{\sum_{i=1} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial p_i \partial p_j}}_{\text{эффективная масса}} \underbrace{\frac{dp}{dt}}_{\sum F_{\text{внешн}}},$$

где j — некоторое направление. Для свободной частицы у нас было m_0 , которое определяет меру инертности. Для частицы, помещенной в кристалл, то возникает подобная величина, определяющая, как частица себя ведет при воздействии внешних сил, но эта величина зависит от самого кристалла. Разберемся, почему здесь возникает тензор 2-го ранга.

Рассмотрим случай двумерного пространства. Нарисуем решетку кристалла:



Пусть электрон движется только по оси x со скоростью $\vec{V}$. Какой потенциал будет для этого электрона? Электрон взаимодействует с набором атомов из каждого ряда:

$$F_k(0) + F_k(a) + F_k(2a) \dots + \\ + F_k(b) + F_k(\sqrt{a^2 + b^2}) + F_k(\sqrt{(2a)^2 + b^2}) \dots$$

При движении строго по оси x определяется еще и атомами, находящимися на перпендикулярной оси. То есть то, какие внешние силы действуют на электрон, зависит не только от расположения атомов в выбранном направлении, но и от всего расположения атомов в кристалле. Именно поэтому в эффективной массе возникают производные по двум направлениям i и j .

Зависимость энергии электрона от квазиимпульса

Рассмотрим то, как зависит энергия электрона от квазиимпульса. Зависимости $E(\vec{p})$ или $E(\vec{k})$ в физике полупроводников называются **законом дисперсии**.

Для классической частицы:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m_0},$$

где m_0 - масса классической частицы.

Частица в слабом периодическом потенциале

Если на свободную частицу накладываем слабый периодический потенциал $V_{\text{эф}}$ и $V_{\text{эф}} \rightarrow 0$, взаимодействие с решеткой ничтожно. Но, тем не менее, взаимодействие есть, и в k -пространстве произойдет разбиение на зоны Бриллюэна.

Пунктиром отмечена парабола для свободной частицы. Если произошло разбиение, то, во-первых, все неэквивалентные состояния записаны в первой зоне Бриллюэна, во-вторых, от границ зон происходит отражение. Если будем рассматривать частицу во второй зоне Бриллюэна, то для нее будет существовать эквивалентное состояние в первой зоне. Рассмотрим электрон в области $p = 0$ и постепенно будем увеличивать квазиимпульс p , приближаясь к границе зоны. Чем ближе электрон к границе зоны, тем больше он тормозится решеткой. $p \rightarrow \frac{\pi}{a} \Rightarrow$ торможение электрона $\Rightarrow m_{\text{эф}} \uparrow, V \downarrow p = \frac{\pi}{a} \Rightarrow V = 0 \Rightarrow \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} = 0$. Поэтому, как показано на рисунке, на границе парабола будет выходить на константу с обеих сторон из-за равенства нулю производной.

Если для свободного электрона энергетический спектр был непрерывный и закон дисперсии был параболическим, то для электрона в кристалле спектр в общем

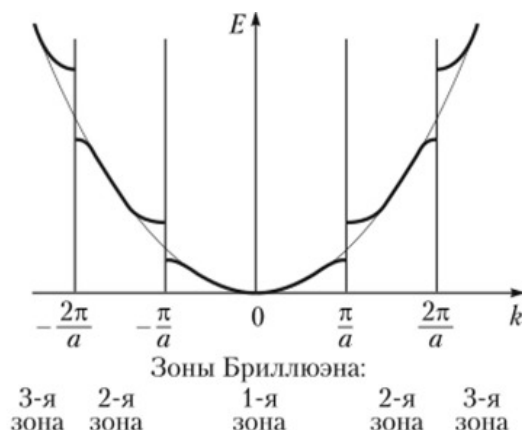


Рис. 9. Зоны Бриллюэна

виде остается параболическим, но в энергетическом диапазоне возникает набор запрещенных значений по энергии (расстояния между двумя константами на границе). Разрыв по энергии определяется тем, насколько сильно взаимодействие электрона с решеткой, поскольку торможение электрона начинается из-за взаимодействия с решеткой, из-за изменения эффективной массы.

В физике полупроводников говорят о запрещенных и разрешенных зонах энергии в трех измерениях. На границе зон Бриллюэна энергия электрона терпит разрыв, в направлении, перпендикулярном атомным плоскостям, образуется сначала стоячая волна, и бегущая волна может распространяться только вдоль этих плоскостей.

Мы можем отразить область параболы, которая идет за границами первой зоны, в первую зону Бриллюэна, так как все неэквивалентные состояния могут задаться в первой зоне.

Теперь рассмотрим как происходит заполнение электронами зоны Бриллюэна. Электроны подчиняются распределению Ферми. Соответственно, если мы увеличиваем число электронов, то это будет приводить к увеличению максимальной энергии электронов в распределении Ферми. Только электроны с энергией Ферми могут взаимодействовать с внешними полями, так как только они могут изменять свою энергию.

Энергия и поверхность Ферми

Электроны с максимальной энергией, равной энергии Ферми, образуют поверхность в пространстве квазиимпульсов, называемой поверхностью Ферми. В одномерном пространстве это будут точки, в двумерном — линии.

Лекция 5

От вида закона дисперсии зависят многие характеристики электронов как коллективных эффективных возбуждений в кристалле квазичастиц, обладающих зарядом электрона и эффективной массой, определяемой законом дисперсии. Очень важно знать как закон дисперсии работает в особенности для электронов, находящихся вблизи поверхности Ферми, потому что именно они могут отвечать на внешние воздействия (определяют все кинетические характеристики материала — электропроводность, магнитную восприимчивость и т. д.). Например, при проводимости материалом электрического тока электроны под воздействием электрического поля переходят в более высоко лежащее энергетическое состояние (оно должно быть свободным), а более низкие уровни заняты — такие состояния возможны только вблизи уровня Ферми.

Движение электрона во внешнем магнитном поле.

Квантование спектра. Плотность состояний

Каким образом мы экспериментально определим вид зависимости $E(P)$ (закон дисперсии)? Для этого нужны эксперименты с использованием внешнего магнитного поля. Существуют два интеграла движения (ИД). Первый — это энергия частиц, энергия частицы не изменяется, так как в магнитном поле на нее действует сила Лоренца, направленная перпендикулярно мгновенному перемещению, следовательно, работы не совершает. Второй — компонента квазиимпульса, направленная вдоль направления магнитного поля, мы показали, что она тоже является константой. Мы говорили, что траектория движения частицы в магнитном поле представляет собой циклоиду, когда вдоль направления магнитного поля импульс сохраняется, а в плоскости, перпендикулярной этому направлению, движение становится финитным. Это движение разбивается на две компоненты: одну (равномерное движение) — вдоль направления магнитного поля и вторую — в плоскости, перпендикулярной этому направлению. Если задача является трехмерной, то $E = \frac{p^2}{2m}$, где m — эффективная масса. Как будет зависеть плотность состояний от энергии? Плотность состояний — количество состояний в интервале энергии dE , то есть если $N(\varepsilon)$ — число состояний с энергией, меньше ε , то $\nu(\varepsilon) = \frac{dN}{dE}$. Оказалось, что для трехмерного случая $\nu \approx E^{1/2}$. Для двухмерного случая плотность состояний не зависит от энергии для того же закона дисперсии. А в одномерном случае, наоборот, будет падать $\nu \approx E^{-1/2}$. Что мы можем сказать о движении электронов в магнитном поле? Мы можем сказать, что в магнитном поле в одном направлении движение электронов остается невозмущенным, а в двух других оно становится финитным и находится в некой плоскости.

Уровни Ландау

Как только траектория движения электрона становится финитной, это сразу приводит к тому, что энергетический спектр такого движения начинает квантоваться. Эту задачу первым еще в 30-ые годы решил Лев Давидович Ландау. Он показал, что если $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$ в трехмерном случае, причем магнитное поле пусть направлено вдоль оси z , тогда

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{p_z^2}{2m} + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega,$$

где n — целое число, H — напряженность магнитного поля, $\omega = \frac{eH}{mc}$ — циклотронная частота, m в данном случае — циклотронная масса, некая величина, усредненная по этому движению по поверхности Ферми, в простейшем случае с таким законом дисперсии она просто равна m . Но это эффективная масса, ее можно получить из тензора эффективных масс определенным усреднением. То есть энергия электрона в магнитном поле выглядит как на рис. 10.

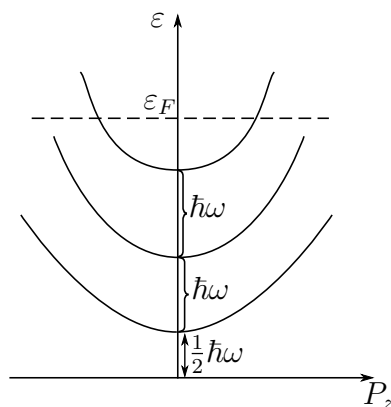


Рис. 10.

Получается, что зависимости энергии от квазиимпульса представляют собой совокупность парабол, которые называются **параболами Ландау**. $\hbar\omega$ пропорциональна магнитному полю, следовательно, с ростом магнитного поля эти параболы начинают двигаться вверх по энергии.

Теперь посмотрим на следующую вещь. Пусть при каком-то значении (пунктирная линия) находилась энергия Ферми в ситуации, когда магнитное поле равно нулю. Что происходит, когда мы включаем его и эти параболы начинают двигаться? С ростом энергии Ферми увеличивается расстояние между этими параболом, они двигаются вверх. Заняты только те состояния, которые ниже энергии Ферми. Если изначально движение было трехмерным, то теперь в силу того, что движение в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, оказывается полностью заквантованным, движение приобретает черты одномерного. Действительно, свободным остается только движение вдоль направления магнитного поля. Это значит, что плотность состояний, если отсчитывать ее от дна каждой параболы, будет одномерной в этой ситуации. А одномерная плотность состояний, как мы знаем, расходится при значении энергии равном нулю, поэтому, когда дно каждой из этих парабол Ландау будет пересекать энергию Ферми, на энергии Ферми будет наблюдаться бесконечная плотность состояний, то есть на уровне Ферми станет очень много электронов, которые могут принимать участие в проводимости.

Потом, когда мы еще увеличим магнитное поле, эта парабола выскочит за пределы уровня Ферми, и те электроны, которые здесь были, перераспределятся между остальными параболой. И когда каждая из этих парабол будет пересекать энергию Ферми, будет наблюдаться некоторая особенность на плотности состояний при энергии Ферми, и она будет приводить к особенностям на всех наблюдаемых характеристиках материала, связанных с плотностью состояний на уровне Ферми, например, проводимость. То есть оказывается, что проводимость материала от магнитного поля начинает осциллировать в соответствии с тем, что одна за другой парабола Ландау пересекает энергию Ферми. Исходя из этого, мы можем определить частоту ω , циклотронную массу, экстремальное сечение поверхности Ферми. И если будем поворачивать магнитное поле и рассекал таким образом поверхность Ферми по разным направлениям, можно восстановить вид поверхности Ферми в данном материале, следовательно, и говорить о тензоре эффективной массы, а не о усредненной величине.

Этот способ квантовой осцилляции в магнитном поле является эффективным для определения многих характеристик материала.

Внешнее магнитное поле. Квантовые осцилляционные эффекты

На количественном уровне происходит следующее. В этом простейшем законе дисперсии $E = \frac{p^2}{2m}$ рассмотрим плоскость Op_xp_y , перпендикулярную магнитному полю. Без магнитного поля вся плоскость была равномерно заполнена состояниями с некоторой определенной скважностью по p_x и p_y (скважность определяется длиной кристалла в соответствующем направлении).

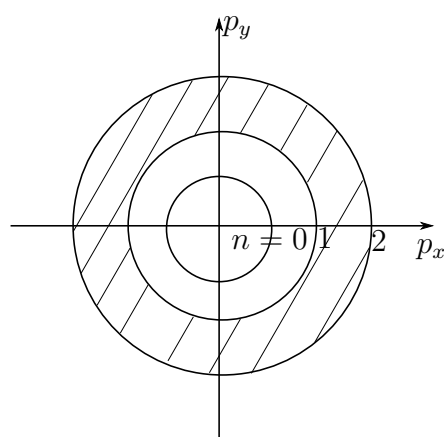


Рис. 11.

При включении магнитного поля в плоскости p_xp_y энергия становится квантованной, следовательно,

$$\frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} = (n + 1/2)\hbar\omega \quad (4)$$

Это означает, что разрешенными становятся здесь только значения p_x и p_y , лежащие на таких кругах, которые описываются соотношением (4). При включении магнитного поля полное количество состояний измениться не может. Будем считать, что все состояния, скажем, между кругом 1 и кругом 2 как бы сконцентрировались на этой внешней поверхности.

Посмотрим сколько у нас состояний в таком поясе. Мы можем сказать, что энергия перпендикулярного движения это

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{p_n^2}{2m} = (n + 1/2)\hbar\omega,$$

где $p_n^2 = 2m(n + 1/2)\hbar\omega$.

Теперь посмотрим чему равна площадь между кругами с $n = 1$ и $n = 2$. Получаем

$$\pi(p_{n+1}^2 - p_n^2) = 2\pi m\hbar\omega \quad (5)$$

Это означает, что плотность состояний в этом пояске, которые, как мы считаем, все сконденсировались на круг 2, постоянна и не зависит от номера круга (кроме нулевого) и определяется (5), причем эта величина пропорциональна магнитному полю. Следовательно, плотность состояний на каждом круге растет пропорционально приложенному магнитному полю.

С учетом того, что изначально состояния были распределены равномерно и с учетом вырождения по спину, нужно понимать, что хотя задача и одномерная, но для каждой задачи существует множитель (5), который надо добавлять для плотности состояний. И тогда мы получим следующее выражение для плотности состояний, если ее отсчитывать от дна каждой из парабол Ландау:

$$\nu_n(\varepsilon) = \frac{2 \cdot 2\pi m\hbar\omega V}{(2\pi\hbar)^2} \frac{m^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \cdot \left[\varepsilon - (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \right]^{-\frac{1}{2}},$$

причем 2 в числителе - это спиновый множитель. Для каждой из парабол Ландау плотность состояний будет выглядеть как на рис. 12, слева.

А так как нам нужно все их просуммировать, полная плотность состояний будет выглядеть как на рис. 12, справа.

Что будет при уменьшении магнитного поля до нуля? Казалось бы, мы должны прийти к трехмерной плотности состояний. На самом деле, так и происходит, потому что если мы нарисуем некую огибающую, то это как раз будет $\varepsilon^{1/2}$.

Когда уровень Ландау пересекает энергию, во-первых, наблюдается бесконечный в идеале всплеск плотности состояний при энергии Ферми, а все электроны впоследствии перескакивают на ниже лежащее состояние, и это возможно, потому что плотность этих состояний растет линейно с ростом магнитного поля. Энергия Ферми начинает зависеть от магнитного поля особенно на малых числах заполнения, потому что не сразу все электроны получают место, чтобы перейти на ниже лежащий уровень. А когда остается один уровень, понятно, что электронам деваться с него некуда, поэтому энергия Ферми растет вместе с ростом магнитного поля. Такая ситуация называется ультраквантовым пределом. Всё это называется **квантовыми осцилляционными эффектами**.

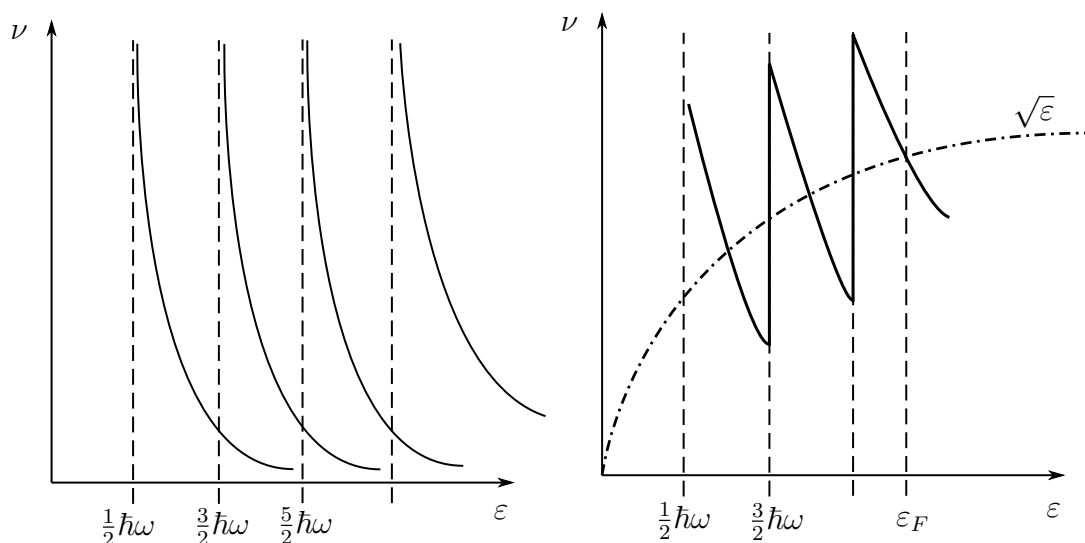


Рис. 12.

Пик плотности состояний на уровне Ферми приводит к тому, что наблюдается пик, скажем, на сопротивлении. И зависимость, скажем, сопротивления от магнитного поля приобретает вид, как на рис. 13.

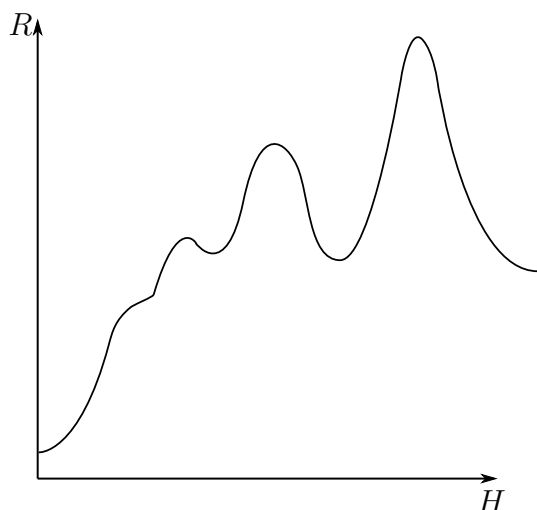


Рис. 13.

При малых полях будет наблюдаться какая-то зависимость, при больших же сопротивление начинает осциллировать. Эти осцилляции сопротивления связаны как раз с тем, что на энергии Ферми начинается квантование электронов, и тогда период осцилляций даст информацию об экстремальном сечении поверхности Ферми, и мы можем, исходя из этих экспериментов, найти, как это сечение выглядит, и, соответственно, понять, как происходит движение электронов. Может также осциллировать не только сопротивление, но и, например, магнитная восприимчивость, которая тоже определяется в металлах и вырожденных полупроводниках электронами, находящимися на поверхности Ферми и, если плотность состояний электронов на поверхности Ферми осциллирует, то и магнитная восприимчивость тоже осциллирует. Эффект осцилляции сопротивления называется **эффектом**

электронами, находящимися на поверхности Ферми и, если плотность состояний электронов на поверхности Ферми осциллирует, то и магнитная восприимчивость тоже осциллирует. Эффект осцилляции сопротивления называется **эффектом**

Шубникова-де Гааза, а осцилляции магнитной восприимчивости называется **осцилляциями де Гааза-ван Альфена**.

Движение электронов во внешнем электрическом поле

При помещении электрона во внешнее электрическое поле имеем

$$\frac{dp}{dt} = eE, \quad (6)$$

значит, электрон будет двигаться прямолинейно и равноускоренно, увеличивая свой импульс.

Теперь помещаем электрон в кристалл. Уравнение (6) остается справедливым, только вместо p здесь стоит квазиимпульс. А скорость электрона определяется соотношением $V = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p}$.

Рассмотрим простейшую одномерную задачу. Затравоочная зависимость энергии от квазиимпульса пусть будет $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$. Зависимость энергии электрона от квазиимпульса будет выглядеть как на рис. 14.

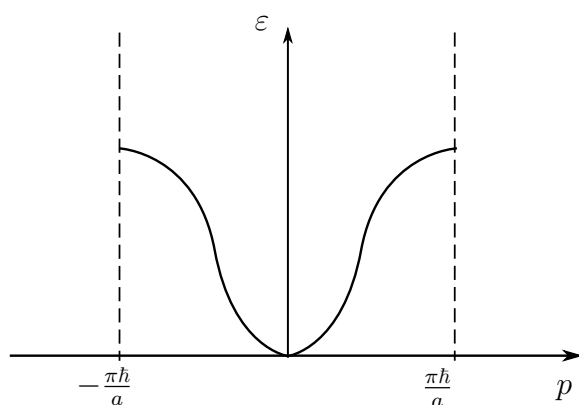


Рис. 14.

Будем рассматривать только первую зону и поместим электрон на дно этой зоны, приложим электрическое поле. Квазиимпульс будет все время увеличиваться (это следует из (6)), но со скоростью будут происходить удивительные вещи. Вблизи дна зоны электрон похож на свободный электрон: он просто начнет ускоряться, но существует эффективная масса $m = (\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial p^2})^{-1}$. По мере увеличения квазиимпульса, а также энергии, электрон начинает «чувствовать» отраженные от каждой границы зоны Бриллюэна волны, и волна из бегущей

начинает приближаться к стоячей. Что произойдет в точке перегиба? В этой точке вторая производная равна нулю, а значит, эффективная масса становится равной бесконечности. Это означает, что электрическое поле толкает электрон, а он уже не ускоряется. В этой точке электрон перестает ускоряться, несмотря на действие внешней силы, поскольку его эффективная масса становится равной бесконечности.

В следующей области вторая производная становится отрицательной, то есть мы толкаем электрон в этом направлении, а он вместо того, чтобы ускоряться, тормозится, потому что эффективная масса стала отрицательной. Того же эффекта

мы могли добиться, рассматривая положительную эффективную массу и положительный заряд электрона (дырку). Наконец, на границе зоны Бриллюэна электрон остановится, так как первая производная (скорость) оказывается равной нулю.

Границы зоны Бриллюэна (две точки) эквивалентны (отвечают одной и той же ВФ), поскольку они соответствуют сдвигу по квазиимпульсу $\frac{2\pi\hbar}{a}$. При приложении внешнего электрического поля квазиимпульс увеличивается, несмотря на то, что частица перестает ускоряться. В точке $p = \frac{\pi\hbar}{a}$ электрон как бы перескакивает в точку $-\frac{\pi\hbar}{a}$, опять проходит через точку перегиба и далее опять останавливается.

Таким образом, мы прикладываем в кристалле постоянное электрическое поле, а электрон, в силу того, что находится не только во внешнем поле, но и в поле периодического потенциала решетки, начинает финитно колебаться. Мы можем оценить период и амплитуду таких колебаний:

$$T = \int_{-\frac{\pi\hbar}{a}}^{\frac{\pi\hbar}{a}} \frac{dp}{eE} = \frac{2\pi\hbar}{aeE}$$

Соответственно, частота таких колебаний:

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{aeE}{2\pi\hbar}$$

Эти колебания называются **блоховскими колебаниями**. Амплитуду колебаний можно оценить следующим образом:

$$\Delta x = \frac{\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}}{eE},$$

где числитель есть ширина этой зоны по энергии.

Теперь проведем некоторые оценки. Пусть это вещество является металлом. В металл завести большое электрическое поле обычно не удастся и характерная величина электрического поля это $E \sim 10^{-6} \frac{\text{В}}{\text{см}}$, а $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min} \sim 1 - 10 \text{ эВ}$, получим, что $\Delta x \sim 10^6 \text{ см}$, то есть примерно 10 километров. Понятно, что такой кристалл получить сложно. Для того, чтобы наблюдать такие колебания, нужно, чтобы электрон ни разу не рассеялся за этот цикл, поэтому в классическом виде это ненаблюдаемая вещь. Частота таких колебаний окажется $\nu \sim 100 \text{ Гц}$.

Возникает вопрос, каким образом можно уменьшить Δx , а вот эту величину ν увеличить. Существуют материалы, которые называются полупроводниковые сверхрешетки, позволяющие увеличить частоту примерно на 10 порядков, то есть частоты будут $\nu \sim 10^{12} \text{ Гц}$. Это есть терагерцовый спектральный диапазон. Ему соответствует длина волны 300 мкм, это субмиллиметровый спектральный диапазон. Он интересен, потому что все методы, которые работают в более длиноволновом диапазоне (радиофизические методы), перестают хорошо работать на таких маленьких

размерах. С другой стороны, в этой области характерная энергия кванта становится близкой к энергии тепловых колебаний kT . Поэтому работать теми же подходами, которыми мы работали в оптике, тоже очень сложно. Но именно этому спектральному диапазону соответствуют характерные моды колебаний тяжелых молекул, включая органические. Одной из важнейших идей, как сделать монохроматический источник терагерцового излучения связана с использованием полупроводниковых сверхрешеток, потому что при ускоренном движении заряженной частицы происходит излучение как раз на частоте $\nu \sim 10^{12}$ Гц, причем этой частотой легко управлять с помощью напряженности электрического поля.

Метод почти свободных электронов и метод сильной связи

Мы рассматривали метод почти свободных электронов, то есть считали, что электроны слабо связаны с кристаллическим остовом, что затравочный закон дисперсии $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ и имеется только небольшое взаимодействие с кристаллической решеткой, но даже оно приводит к тому, что образуются энергетические запрещенные и разрешенные зоны, появляется возможность определять свойства этих веществ. Но это один подход.

Второй подход является ровно противоположным. Теперь будем исходить из того, что электроны сильно связаны на своих атомах. Этот подход называется **методом сильной связи**. Если мы будем считать, что внутри атомных остовов ВФ электрона оказывается похожей на атомную ВФ, а перекрытие ВФ соседних атомов дает только слабое возмущение для тех электронов, которые находятся на внешних электронных оболочках. То есть мы предполагаем, что электроны сильно связаны и их ВФ похожи на атомные ВФ. Как же тогда будет выглядеть ВФ электрона в решетке? Так как решетка является кристаллической, теорема Блоха все равно работает, и тогда функция, удовлетворяющая условию Блоха, будет выглядеть следующим образом:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k}\vec{l}} \Psi_a(\vec{r} - \vec{l}),$$

$\Psi_a(\vec{r} - \vec{l})$ - ВФ атома, расположенного в узле l . То есть мы строим теперь ВФ как сумму атомных ВФ, находящихся во всех узлах, но с неким фазовым множителем, чтобы удовлетворялась теорема Блоха.

Какое значение энергии будет соответствовать этой ВФ? В квантовой механике можно показать, что

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\int \Psi_{\vec{k}}^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi_{\vec{k}} d^3\vec{r}}{\int \Psi_{\vec{k}}^* \Psi_{\vec{k}} d^3\vec{r}}$$

Предположим, что ВФ соседних ячеек перекрываются не очень сильно, что означает, что знаменатель можно положить примерно равным единице, а числитель будет

выглядеть следующим образом:

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} e^{i\vec{k}(\vec{l}-\vec{l}')} \int \Psi_a^*(\vec{r}-\vec{l}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})\right) \Psi_a(\vec{r}-\vec{l}') d^3\vec{r}$$

Это можно переписать в следующем виде

$$\varepsilon(\vec{k}) = \sum_{\vec{h}} e^{i\vec{k}\vec{h}} \varepsilon_{\vec{h}}, \quad (7)$$

где $\vec{h} = \vec{l} - \vec{l}'$, $\varepsilon_{\vec{h}} = \int \Psi_a^*(\vec{r} + \vec{h}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})\right) \Psi_a(\vec{r}) d^3\vec{r}$.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_a(\vec{r})\right) \Psi_a(\vec{r}) = \varepsilon_a \Psi_a(\vec{r}),$$

где a - индекс атома. Это уравнение Шредингера, которое говорит, что ВФ $\Psi_a(\vec{r})$ соответствует атомный уровень ε_a . Пусть перекрытие ВФ соседних атомов слабо, тогда перекрытием ВФ атомов, то есть будет учитывать взаимодействие только двух соседних атомов. Тогда в нулевом приближении $\varepsilon_0 \approx \varepsilon_a$, то есть разницей между V_a и V пренебрежем. Но $\varepsilon_{\vec{h}}$ будет выглядеть так:

$$\varepsilon_{\vec{h}} = \int \Psi_a^*(\vec{r} + \vec{h}) (V(\vec{r}) - V_a(\vec{r})) \Psi_a(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

Если будет перекрытие ВФ в соседних узлах, окажется, что $\varepsilon_{\vec{h}}$ не равна нулю, тогда подставим ее в (7) и получим

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_a + 2\varepsilon_{100}(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z),$$

$2\varepsilon_{100}$ соответствует тому, что мы рассматриваем перекрытие ВФ по трем координатам в трех направлениях.

С помощью этого метода мы получили зависимость энергии от p , которая выглядит как на рис. 15.

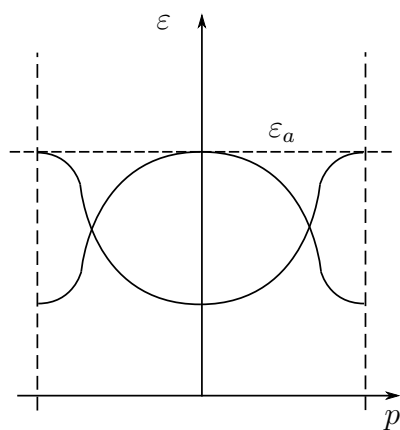


Рис. 15.

Мы снова получили зону, которая выглядит немного по-другому, но суть от этого не меняется: по прежнему $V = 0$ на границе зоны Бриллюэна и в центре, также имеется ситуация с положительной и отрицательной эффективной массой. Плюсы данного метода заключаются в том, что в данном случае мы можем проследить за происхождением каждой зоны энергии. Если для случая почти свободных электронов мы не понимали, откуда происходят разрешенные зоны. А здесь мы понимаем, что был атомный уровень, условно говоря, $2p$ уровень, и из-за того, то электроны сблизилась, произошло расщепление в зону, и свойства этого уровня полностью опре-

деляются $2p$ состояний, которые были изначально в случае атомной ВФ. То, какой метод использовать, зависит, конечно, от ситуации. На самом деле величина ε_{100} является отрицательной (поэтому реальный график зависимости $\varepsilon(p)$ — нижняя «парабола» на рис. 15), потому что при объединении атомов в кристалл их энергия должна понижаться. Именно с этим связано то, что образуются атомные связи.

Лекция 6

Есть два крайних способа построить теорию электронных состояний в периодической кристаллической решетке:

- 1) **Метод почти свободных электронов** — имеется электронный газ, слабо взаимодействующий с кристаллической решеткой, но несмотря на это, из-за периодичности решетки, формируются разрешенные и запрещенные зоны и зонный спектр. Носителями возбуждения в этом периодическом потенциале являются коллективные возбуждения, описываемые как частицы, не взаимодействующие с кристаллической решеткой, обладающие зарядом свободного электрона и эффективной массой (из-за нахождения в периодическом потенциале, она учитывает взаимодействие с решеткой). В металлах работает лучше.
- 2) **Метод сильной связи** — считаем, что электроны в значительной степени локализованы на атомных остовах и взаимодействие соседних атомов достаточно слабое (учитываем только соседние). Уже этого достаточно для образования электронных зон и появления зависимости энергии от квазиимпульса, которая качественно похожа на полученную в методе почти свободных электронов. Позволяет определить происхождение тех или иных энергетических зон.

Типы химических связей

- 1) **Ковалентная связь** — кристалл кремния (все связи ковалентны). Происходит перекрытие ВФ соседних атомов, и в результате происходит понижение средней энергии уровня (что приводит к образованию химической связи). При расчете электронной плотности выясняется, что нет смещения электронной плотности к одному из атомов. Характерная энергия $E_{\text{ков}} \sim 1 - 10$ эВ.
- 2) **Ионная связь** — $NaCl$. Соединяется щелочной элемент (на внешней оболочке единственный электрон) и галоген (не хватает одного электрона для заполнения оболочки). Электрон сильно смещается и практически полностью переходит к атому хлора. В результате образуются два связанных иона: Na^+Cl^- . Такой процесс оказывается энергетически выгодным, потому что коллективная энергия оказывается ниже, чем у отдельных атомов Na и Cl . Характерная энергия $E_{\text{ион}} \sim 1 - 10$ эВ.

Вообще говоря, энергия в 1 эВ довольно большая, т. к. $1 \text{ эВ} \simeq 10^3 \text{ К}$. Именно поэтому при комнатной температуре у большинства веществ преобладают

ионные или ковалентные связи (температура диссоциации для них по порядку величины $\sim 10^3 - 10^4$ К).

- 3) **Ионно-ковалентная связь** — гибрид первых двух. Типичный пример — полупроводники класса A^3B^5 (элемент А из третьей группы, элемент В — из пятой), в частности, арсенид галлия $GaAs$. Электронная плотность в большей степени переходит к атомам пятой группы, но не полностью. Характерная энергия того же порядка, что и у ковалентной и ионной связей.
- 4) **Связь Ван-дер-Ваальса** — характерна тем, что в ее случае взаимодействуют не заряды, а электрические диполи, направленные некое спонтанное направление. При сближении двух диполей (атомов, обладающих дипольным моментом) они начинают притягиваться. Характерная энергия — $E_{\text{ВдВ}} \sim 0.1 - 1$ эВ. Типичный пример — кристаллы благородных газов, образующиеся при низких температурах. Так как электронная оболочка у них заполнена, другие виды связи здесь не имеют места. Еще один пример — графит, обладающий чешуйчатой слоистой структурой. Слои графита (графен) связаны с помощью связи Ван-дер-Ваальса.
- 5) **Водородная связь** — когда водород присоединяется к углероду (например, в органических молекулах), в значительной степени поляризуется ион водорода, но тем не менее образуется остаточный дипольный момент, который может провзаимодействовать с остаточным дипольным моментом на другом водороде, и в результате возникнет притяжение. Этот вид связи имеет большое значение в живых системах — она часто обеспечивает взаимодействие удаленных друг от друга частей цепочки полимера.
- 6) **Металлическая связь** — хим. связь, наблюдающаяся в металлах. Электроны очень слабо связаны с атомами и образуют некое «электронное море», в которое вкраплены ионы металла. Плотность заряда очень слабо флуктуирует в пространстве. Взаимодействие электронного моря с атомными остовами приводит к стабильности вещества. Характерная энергия $E_{\text{ион}} \sim 1 - 10$ эВ.

Колебания атомов в кристаллической решетке

До сих пор мы рассматривали идеальную кристаллическую решетку. Понятно, что если $T \neq 0$, то начинаются колебания атомов около положений равновесия и решетка перестает быть идеальной. Поскольку они слабые, воздействие этих колебаний на электронный спектр можно учитывать как некие малые возмущения (следующее приближение). На самом деле даже при $T = 0$ колебания атомов не прекращаются, так как это бы противоречило соотношению неопределенности Гейзенберга — существуют т. н. **нулевые** колебания атомов.

Оценим амплитуду нулевых колебаний: $\Delta x_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2\varepsilon_0 m}}$. Здесь мы исходим из того, что энергия нулевых колебаний $\varepsilon_0 = \frac{mv^2}{2}$, а $\Delta p_0 = mv$. Если $\Delta x_0 \gtrsim a$, где a — межатомное расстояние, то это значит, что такой кристалл невозможно получить в твердом состоянии даже при нулевой температуре. Примеры — He^3 и He^4 , при нормальном атмосферном давлении они оба даже при нулевой температуре находятся в жидком состоянии (квантовые жидкости). $\frac{\Delta x_0}{a} \approx 2.7$ для He^4 и ≈ 3.1 для He^3 .

Как происходят переходы из газообразного состояния в жидкое, а потом и в твердое? При энергии связи $\varepsilon \ll kT$ атомы друг друга практически не чувствуют и колеблются несвязанно друг с другом. По мере понижения температуры (когда $\varepsilon \simeq kT$) начинает появляться корреляция в движении атомов. Можно считать, что в этой ситуации между атомами появляется некоторая квазиупругая сила (будто бы два атома соединены пружинкой).

Одномерная цепочка одинаковых атомов

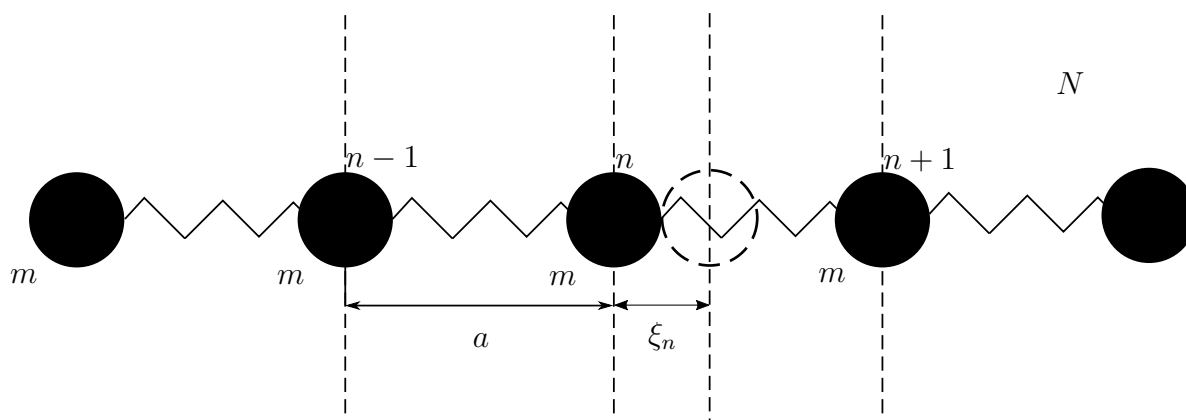


Рис. 16. Одномерная цепочка связанных одинаковых атомов. Каждый имеет массу m , расстояние между ними a . Сверху стоит номер атома в цепочке. ξ_n — смещение n -го атома из положения равновесия. Всего в цепочке N атомов.

Замкнем приведенную на рис. 16 цепочку в кольцо, чтобы избавиться от краевых эффектов и неэквивалентности расположения каждого атома относительно концов цепочки. Напишем уравнение движения для n -го атома (β — коэф. квазиупругой силы):

$$f_n = \beta(\xi_{n+1} - \xi_n) - \beta(\xi_n - \xi_{n-1})$$

$$m\ddot{\xi} = \beta(\xi_{n+1} + \xi_{n-1} - 2\xi_n)$$

Будем искать решение этого уравнения в виде бегущей волны: $\xi_n = \xi_0 e^{i(\omega t + nak)}$, na

— координата атома, k — волновое число. Подставим это решение в уравнение:

$$-\omega^2 m \xi_0 e^{i(\omega t + nak)} = \beta \xi_0 e^{i(\omega t + nak)} (e^{ika} + e^{-ika} - 2)$$

$$\omega = \pm 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right)$$

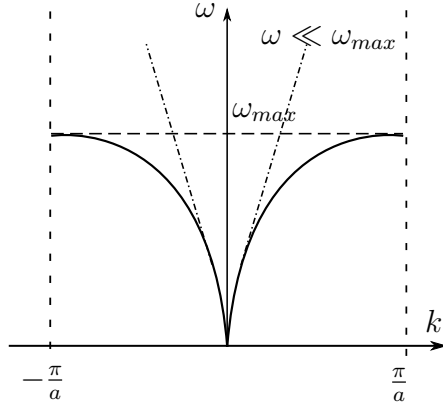


Рис. 17.

На рис. 10 можно видеть дисперсионную зависимость в интервале от $-\frac{\pi}{a}$ до $\frac{\pi}{a}$. Частота — сугубо положительная величина, поэтому изображены синусы только в положительной полуплоскости. ω_{max} соответствует тому, что два соседних атома колеблются в противофазе и максимальная квазиупругая сила действует на них. Как видно из формулы выше, $\omega_{max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}$. При частотах $\omega \ll \omega_{max}$ (и при $k \ll \frac{\pi}{a}$), раскладывая синус в ряд, получим $\omega \simeq (a\sqrt{\frac{\beta}{m}})k$ — линейное соотношение. Оно характерно для звука: $\omega = v_{зв}k \Rightarrow v_{зв} = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}$. Так как $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, можно записать условие на λ , которое приведет к ли-

нейной связи ω и k : $\lambda \gg a$. Таким образом, когда на длине волны укладывается много постоянных решетки, для волны дискретность атомов не имеет значения — континуальное приближение (можем заменить дискретные атомы на некую упругую среду). $|k| = \frac{\pi}{a}$ — максимальное значение модуля k , так как длина волны не может быть меньше $2a$. Когда мы рассматривали электронный спектр k менялось дискретно. А как будет здесь?

$$\begin{aligned}\xi_n &= \xi_{n+N} \\ e^{inka} &= e^{i(n+N)ka} \\ e^{iNka} &= 1\end{aligned}$$

$$k_q = \frac{2\pi}{Na} q, q = 0, 1, 2, \dots, \frac{N}{2}$$

$$Na \equiv L — \text{длина цепочки} \Rightarrow k \text{ меняется с дискретностью } \frac{2\pi}{L},$$

так же, как и в случае электронов или зоны Бриллюэна конечность атомной цепочки приводит к тому, что волновое число начинает меняться дискретно.

Одномерная цепочка атомов двух сортов

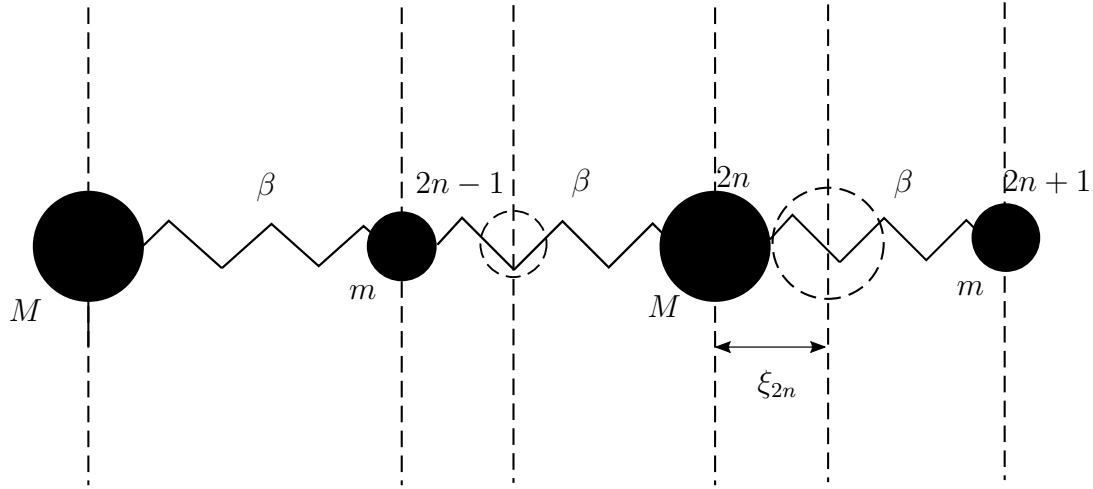


Рис. 18. Одномерная цепочка атомов двух сортов. В четных узлах — атомы с массой M , а в нечетных — с массой m , $M > m$. В остальном все так же, как и в цепочке одинаковых атомов.

Составим по рис. 18 уравнения движения для двух атомов — с большой и с маленькой массами:

$$\begin{cases} M\ddot{\xi}_{2n} = \beta(\xi_{2n+1} + \xi_{2n-1} - 2\xi_{2n}) \\ m\ddot{\xi}_{2n+1} = \beta(\xi_{2n+2} + \xi_{2n} - 2\xi_{2n+1}) \end{cases}$$

Решение для четных узлов будем искать в виде бегущей волны с амплитудой ξ , решение для нечетных узлов — в виде бегущей волны с амплитудой η . Подставляем эти решения в систему уравнений:

$$\begin{cases} -\omega^2 M\xi = \beta\eta(e^{ika} + e^{-ika}) - 2\beta\xi \\ -\omega^2 m\eta = \beta\xi(e^{ika} + e^{-ika}) - 2\beta\eta \end{cases}$$

— система линейных уравнений относительно ξ и η , в которых нет свободного члена (имеет нетривиальные решения $\iff \det = 0$).

$$\begin{vmatrix} 2\beta - \omega^2 M & -2\beta \cos(ka) \\ -2\beta \cos(ka) & 2\beta - \omega^2 m \end{vmatrix} = 0.$$

— биквадратное уравнение относительно ω . Его решения:

$$\omega_{\pm}^2 = \beta \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \beta \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{Mm}} \geq 0.$$

Рассмотрим ситуацию, когда $ka \ll 1$ (длина волны очень большая, континуальное приближение). Тогда

$$\begin{cases} \omega_+ \simeq \sqrt{2\beta\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)} \\ \omega_- \simeq \pm \left(a\sqrt{2\beta\frac{1}{m+M}}\right)k \end{cases}$$

Акустические и оптические колебания

Рассмотрим ω_- . При устремлении $m \rightarrow M$ переходим от цепочки из двух видов атомов к цепочке, состоящей из одного вида атома: $\omega_- \approx a\sqrt{\frac{\beta}{m}}k = v_{\text{зв}}k$. Эта ветвь колебаний очень похожа на акустические колебания (характерная зависимость $\omega \sim k$ при малых k), поэтому она называется **акустической ветвью колебаний**.

Рассмотрим ω_+ . У этих колебаний ω велика и вообще от k не зависит. В чем физический смысл этого колебания? Прикинем отношение $\frac{\xi}{\eta}$ (в приближении $ka \ll 1$) для обоих случаев:

$$\omega_- : \frac{\xi}{\eta} = 1$$

— при акустических колебаниях и легкие, и тяжелые атомы колеблются с одной и той же амплитудой и соседние атомы колеблются в близкой фазе;

$$\omega_+ : \frac{\eta}{\xi} = -\frac{M}{m} \Rightarrow m\eta + M\xi = 0 \text{ — координата центра масс двух соседних атомов}$$

— соседние атомы колеблются не с одинаковой амплитудой, знак минус значит, что соседние атомы колеблются в противофазе (при большой длине волны!!!). Для этой ветви квазиупругая сила максимальна, колебания происходят так, что центр масс двух соседних атомов остается неподвижным. Эта ветвь колебаний называется **оптической**, потому что при колебании соседних атомов в противофазе создается переменный во времени дипольный электрический момент, который может взаимодействовать с внешним электромагнитным полем.

Нет ли здесь противоречия? С одной стороны мы говорим, что $ka \ll 1$ (т. е. очень большая длина волны), а с другой стороны мы говорим, что соседние атомы колеблются в противофазе. Противоречия нет, потому что соседние атомы разные, а соседние одинаковые атомы колеблются в фазе — постоянная решетки будет уже не a , а $2a$. Тогда зона Бриллюэна будет выглядеть несколько иначе (см. рис. 19). Существуют частоты, в которых реализуются акустические колебания, и существует гораздо более высокочастотная область, в которой реализуются оптические колебания.

Что будет, если мы рассмотрим трехмерную цепочку атомов? Сколько будет оптических и акустических ветвей (типов колебаний)? Пусть N_a — количество атомов в элементарной ячейке, в рассмотренном ранее случае их два. В трехмерном случае

возможно три типа акустических колебаний (условно говоря, по трем координатам). А количество типов оптических колебаний — $3N_a - 3$. При устремлении $M \rightarrow m$

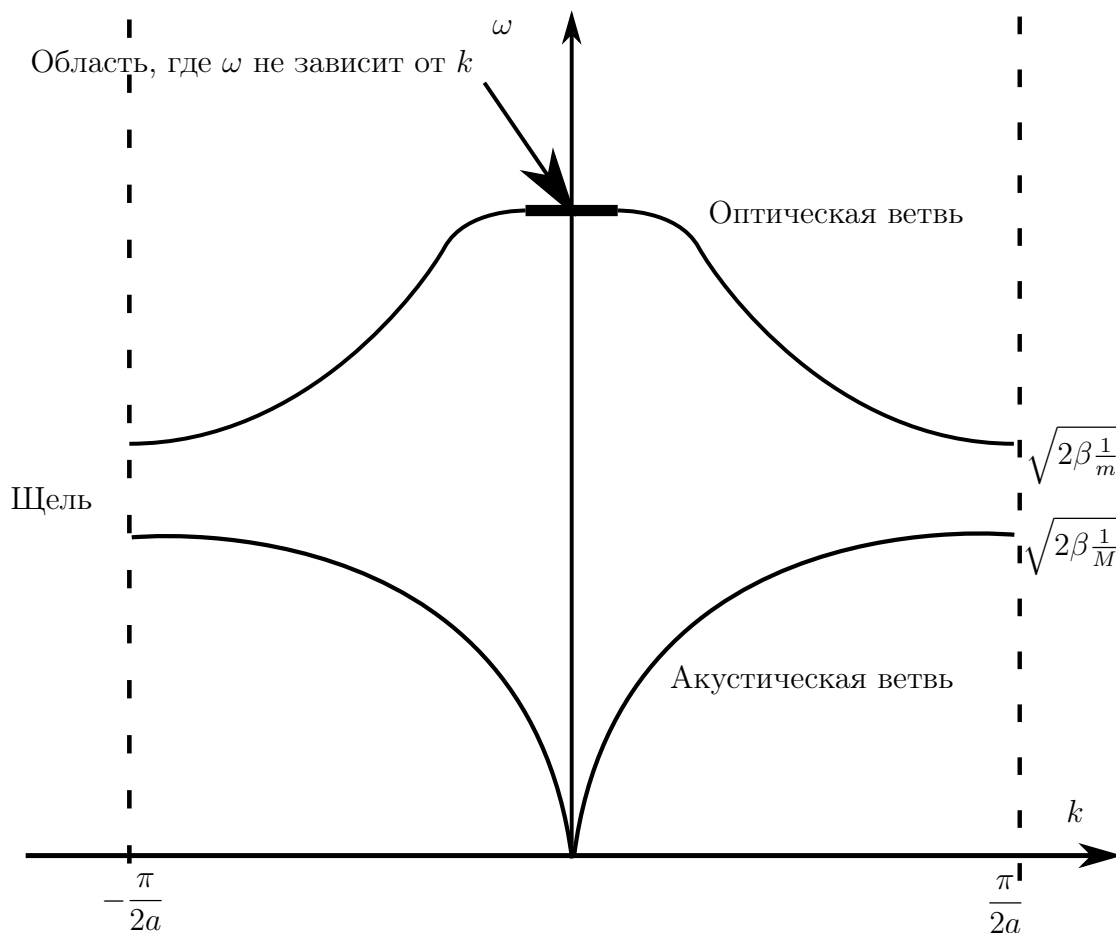


Рис. 19.

картинка изменится следующим образом: зона Бриллюэна расширится до $[-\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a}]$, щель между оптической и акустической ветвями будет уменьшаться (верхний конец щели соответствует $\omega = \sqrt{2\beta \frac{1}{m}}$, нижний — $\omega = \sqrt{2\beta \frac{1}{M}}$). Когда массы сравняются, правая оптическая ветвь перенесется в зону $[-\frac{\pi}{a}; -\frac{\pi}{2a}]$, а левая оптическая — в зону $[\frac{\pi}{2a}; \frac{\pi}{a}]$. Таким образом, оптические колебания исчезнут. Ситуация полностью соответствует одноатомной цепочке.

Лекция 7

Упругим колебаниям атомов кристаллической решетки соответствуют строго определенные значения волновых чисел — для линейной цепочки атомов двух сортов с эффективным периодом $2a$ волновые числа k лежат в диапазоне $0 \div \frac{\pi}{2a}$. Этому набору волновых чисел соответствует набор частот ω , определяющих спектр нормальных колебаний решетки. Как мы знаем из статфизики, при наличии набора линейных монохроматических осцилляторов энергия таких осцилляторов квантуется (E кратна $\hbar\omega$).

Фонон — квант колебаний кристаллической решетки

Удобно кванту колебания кристаллической решетки сопоставить квазичастицу — **фонон**. Квазичастица характеризуется энергией и квазиимпульсом:

$$\varepsilon = \hbar\omega, \vec{p} = \hbar\vec{k}$$

Скорость фонона — групповая скорость соответствующей волны:

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial p}$$

Допустим, что у нас есть гармонический осциллятор (т. е. $U_{\text{пот}} \sim x^2$, x — отклонения от положения равновесия). При записи УШ собственные значения энергии:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, n = 0, 1, 2, \dots$$

При $n = 0$ — основной уровень, энергия т. н. нулевых колебаний.

Средняя энергия осциллятора

Найдем среднее значение энергии осциллятора. Вероятность нахождения осциллятора с частотой ω при температуре T с энергией ε_n определяется распределением Гиббса ($w = De^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}$).

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n D e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} D e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \hbar\omega n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \\ &+ \hbar\omega \frac{-\frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}} = \frac{\hbar\omega}{2} - \hbar\omega \frac{d}{dx} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{\hbar\omega}{2} - \hbar\omega \frac{d}{dx} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-x}} \right) = \\ &= \underbrace{\frac{\hbar\omega}{2}}_{\text{нулевые}} + \underbrace{\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}}_{\text{тепловые}} \end{aligned}$$

Теперь рассмотрим колебания с частотой ω_i . Энергия, соответствующая этой ω_i есть $\varepsilon = n_i \hbar \omega_i$ — число фононов n_i , умноженное на квант энергии. Тогда число фононов частоты ω_i : $n_i = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}$

$$\frac{\hbar \omega}{kT} \ll 1 : \varepsilon \simeq \frac{\hbar \omega}{1 + \frac{\hbar \omega}{kT} - 1} \simeq kT$$

$$\frac{\hbar \omega}{kT} \gg 1 : n_i \simeq e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}} \text{ — вероятность возбуждения фононов } \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0.$$

Когда температура абсолютный нуль фононы отсутствуют (нет тепловых колебаний), имеют место только нулевые колебания, связанные с принципом неопределенности. При увеличении температуры начинают возбуждаться фононы. Каким образом? При повышении температуры возбуждаются все новые и новые частоты ω_i , а также растет количество фононов каждой моды (n_i). Количество мод принципиально ограничено — фононы имеют некую предельную частоты ω_{max} . При некоторой температуре достигается эта максимальная частота (все возможные моды уже возбуждены). Дальнейшее увеличение температуры приводит только к увеличению числа фононов уже возбужденных мод. Такая температура называется **температурой Дебая**.

Температура Дебая

Еще раз, **температура Дебая** — температура, при которой все фононные моды уже возбуждены. Для одномерной цепочки атомов одного сорта температура Дебая

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_{max}}{k_B} = \frac{2\hbar v_{зв}}{k_B a},$$

где k_B — постоянная Больцмана, a — постоянная (период) решетки. Равенство слева — общее, правое равенство — частный случай для одномерной цепочки атомов одного сорта.

Полная энергия и теплоемкость кристаллической решетки

Чтобы найти теплоемкость кристаллической решетки, рассчитаем ее полную энергию и продифференцируем ее по температуре. Просуммируем энергию по всем волновым числам (волнам бегущим в разные стороны) и по всем ветвям спектра:

$$\varepsilon = \sum_k \frac{\hbar \omega(k)}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1}$$

Как это сделать? Рассмотрим сначала область **высоких температур** — энергия в ней kT и при умножении на число степеней свободы N (для одномерной цепочки

из N атомов, а для трехмерного твердого тела их $3N$) получим полную энергию решетки: $\varepsilon = 3NkT$. Тогда $c = \frac{d\varepsilon}{dT} = 3Nk$, а молярная теплоемкость $c_\mu = 3R$ — закон Дюлонга и Пти, справедливый для твердых кристаллических тел при достаточно высоких температурах.

Модель Эйнштейна

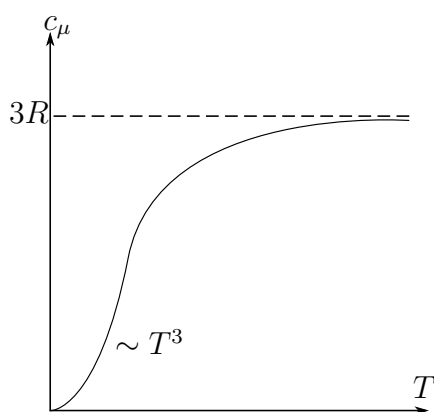
У нас был набор осцилляторов с частотами ω_i . Заменим эти частоты одной эквивалентной ω_Σ . Тогда энергия кристаллической решетки

$$\varepsilon = \frac{\hbar\omega_\Sigma}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} N$$

, где N — число степеней свободы ($3N$ для трехмерного случая, где N — число атомов). При высоких температурах повторяется закон Дюлонга и Пти. При низких температурах ($\frac{\hbar\omega_\Sigma}{k_B T} \gg 1$)

$$\varepsilon \sim N e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

Соответственно и теплоемкость будет зависеть от температуры экспоненциальным образом.



Этот результат расходится с экспериментом. Как видно на рис. 20 при малых температурах эксперимент дает $c_\mu \sim T^3$. Приближение Эйнштейна слишком грубое, но у нее есть применения. Одним из них является задача оценки вклада теплоемкости от оптических колебаний фононов. Другим примером является область сверхнизких температур, когда оказывается возбужден единственный фонон с минимальной частотой ω_{min} . Рассмотрим этот случай подробнее:

$$\omega_{min} = \frac{2\pi}{L} v_{зв} \equiv \omega_\Sigma$$

Рис. 20. Экспериментальная зависимость $c_\mu(T)$ — тогда ω_{min} и будет эквивалентной частотой для такой системы.

Для каких температур годится такое приближение?

$$T \lesssim \frac{\hbar\omega_{min}}{k_B} = \frac{2\pi\hbar v_{зв}}{k_B L}$$

Оценим. При $v_{зв} \sim 5 \frac{\text{км}}{\text{с}}$ и L (длина кристалла) = $1 \div 10$ мкм $T \sim (0.02 - 0.2)\text{К}$.

Модель Дебая

$$\varepsilon = \sum_{k, \text{полярь}} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\text{полярь}} \int \frac{\hbar \omega_i}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} d\vec{k}$$

Мы ввели фазовую плотность кристалла $\frac{V}{(2\pi)^3}$ и перешли к интегрированию по всем k . Тогда

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\text{полярь}} \frac{\partial}{\partial T} \iiint d^3k \frac{\hbar \omega(k)}{e^{\frac{\hbar \omega(k)}{k_B T}} - 1} = \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\text{полярь}} \iiint d^3k \frac{\hbar \omega(k)}{(e^{\frac{\hbar \omega(k)}{k_B T}} - 1)^2} e^{\frac{\hbar \omega(k)}{k_B T}} \left(\frac{\hbar \omega(k)}{k_B T^2} \right) \end{aligned}$$

Перейдем к интегрированию по частоте. Введем некую дополнительную функцию (спектральную плотность фононов) $D(\omega)$, такую, что $D(\omega)d\omega$ — доля колебаний с частотами $[\omega, \omega + d\omega]$ к общему числу колебаний, то есть $D(\omega)d\omega = \frac{dN}{N}$. Тогда число соответствующих состояний будет $N \int D(\omega)d\omega$.

$$c_V = 3Nk \int_0^{\omega_D} \frac{\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)^2 e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1)^2} D(\omega) d\omega$$

Определим функцию $D(\omega)$. Будем учитывать **только акустические ветви** и считать, что всегда имеет место **линейный закон дисперсии** $\omega = v_{\text{зв}} k$ (который, вообще говоря, справедлив при достаточно низких температурах), а также **заменяем реальную зону Бриллюэна сферой того же объема, что и реальная зона Бриллюэна** (находимся вдали от границ зоны Бриллюэна).

$$\begin{aligned} D(\omega)d\omega &= \frac{dN}{N} = \frac{4\pi k^2 dk}{\frac{4}{3}\pi k_D^3} = \frac{3\omega^2 d\omega}{\omega_D^3} \\ c_V &= 3Nk \int_0^{\omega_D} \frac{\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)^2 e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1)^2} \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} d\omega = /z = \frac{\hbar \omega}{k_B T} / = \\ &= 3Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \frac{1}{3} \int_0^{z_D} \frac{z^4 e^z}{(e^z - 1)^2} dz \end{aligned}$$

При высоких температурах $\int_0^{z_D} z^2 dz = \frac{z_D^3}{3}$, таким образом $c_V = 3Nk$. При низких температурах можем заменить верхний предел интегрирования на бесконечность. Этот интеграл табличный и равен $\int_0^\infty \frac{z^4 e^z}{(e^z - 1)^2} dz = \frac{4\pi^4}{15}$. Тогда

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

— **закон кубов Дебая**. Параметр θ_D является характеристикой вещества, он связан со скоростью звука: $k_B \theta_D = \hbar k_D v_{\text{зв}}$.

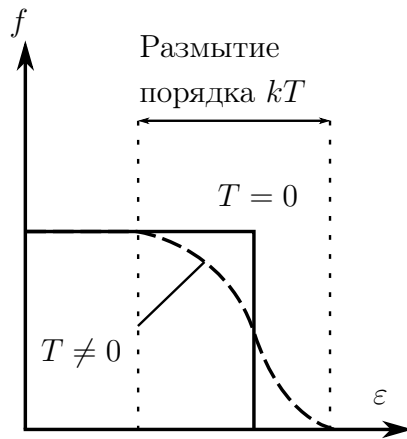


Рис. 21.

Электронная теплоемкость

Полная теплоемкость **металла** обусловлена вкладами теплоемкости решетки и **электронного газа**. Вклад в теплоемкость вносят только электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми и способные переходить в возбужденное состояние. Энергию системы электронов мы можем записать как $E = E_0 + \frac{3}{2}kT\rho(\varepsilon_F)kT$, где E_0 — энергия основного (невозбужденного) состояния, $\frac{3}{2}kT$ — энергия одного возбужденного электрона, $\rho(\varepsilon_F)kT$ — число возбужденных электронов вблизи энергии Ферми ($\rho(\varepsilon_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми, kT — ширина размытия).

Найдем плотность состояний. В единице объема фазового пространства содержится $2\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}$ электронов. Тогда в объеме $dp_x dp_y dp_z$ содержится $dN = 2\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} dp_x dp_y dp_z$ состояний. Рассмотрим самый простой случай, когда закон дисперсии (зависимость энергии от квазиимпульса) для электронов выглядит как $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$. Перейдем в сферические координаты:

$$dN = 2\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} p^2 \sin\theta dp d\theta d\varphi = 2\frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp \Rightarrow d\varepsilon : p = \sqrt{2m\varepsilon},$$

$$dp = 2\sqrt{m} \frac{d\varepsilon}{2\sqrt{\varepsilon}}; p^2 dp = (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} \frac{1}{2} d\varepsilon$$

Тогда функция плотности состояний (число состояний, соответствующих интервалу энергии $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$)

$$\rho \equiv \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{8\sqrt{2}\pi V}{(2\pi\hbar)^3} m^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}$$

Полное число электронов N выразится как интеграл

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left(\frac{8\sqrt{2}\pi V}{(2\pi\hbar)^3} m^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} \right) = \frac{2}{3} \rho(\varepsilon_F) \varepsilon_F$$

$$\rho(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F}$$

Тогда энергия системы электронов будет

$$E = E_0 + \frac{3}{2} N k T \frac{3}{2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)$$

$$c_{el} = \frac{\partial E}{\partial T} \sim T$$

Поэтому в области низких температур теплоемкость металлов и диэлектриков ведет себя по-разному (см. рис. 22).

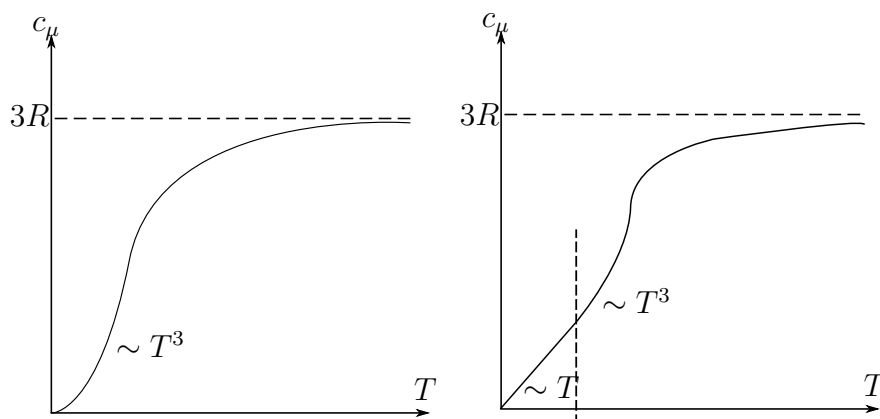


Рис. 22. Молярная теплоемкость c_μ диэлектриков (слева) и металлов (справа) в зависимости от температуры T

Ангармонизм колебаний атомов кристаллической решетки

Ранее мы рассматривали гармоническое приближение ($U \sim x^2$). Такое приближение не предполагает взаимодействие фононов между собой. На самом деле потенциальная энергия не квадратична по смещению. Наличие добавок к квадратичному закону обуславливает тепловое расширение твердых тел. Запишем потенциальную энергию с кубической добавкой:

$$U(\xi) = \frac{1}{2}\beta\xi^2 - \frac{1}{3}g\xi^3,$$

где β — коэф. квазиупругой силы, ξ — смещение, $g > 0$ — константа, характеризующая анггармонизм колебаний. Имеет место тепловое расширение:

$$l = l_0(1 + \alpha T)$$

Попробуем связать коэффициент теплового расширения α с коэффициентом анггармонизма g . Среднее смещение:

$$\bar{\xi} = \frac{D \int_{-\infty}^{\infty} \xi e^{-\frac{U}{kT}} d\xi}{D \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U}{kT}} d\xi} =$$

В знаменателе ограничимся квадратичным слагаемым (получится интеграл типа Пуассона), а в числителе экспоненту с третьей степенью ξ разложим в ряд:

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta\xi^2}{2kT}} \xi \left(1 + \frac{g\xi^3}{3kT}\right) d\xi}{\sqrt{\frac{\pi 2kT}{\beta}}} =$$

Произведение $e^{-\frac{\beta\xi^2}{2kT}}\xi$ даст нечетную функцию в симметричных пределах, поэтому занулится. Останется

$$\frac{g}{3kT} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta\xi^2}{2kT}} \xi^4 d\xi}{\sqrt{\frac{\pi 2kT}{\beta}}} = \frac{\sqrt{\beta}g}{3kT\sqrt{2\pi kT}} \frac{3\sqrt{2\pi}(kT)^{\frac{5}{2}}}{\beta^{\frac{5}{2}}} = \frac{kTg}{\beta^2}$$

Величина относительного удлинения

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha T = \frac{\bar{\xi} N_a}{r_0 N_a} = \frac{gkT}{r_0 \beta^2},$$

где N_a — число атомов, r_0 — расстояние между положениями равновесия атомами. Тогда

$$\alpha = g \frac{k}{r_0 \beta^2}, \alpha \sim g.$$

Эти результаты получены на основании классических формул. Если учесть квантовое распределение, то получится

$$\alpha = \frac{g}{r_0 \beta^2} \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}.$$

Лекция 8

Физика полупроводников

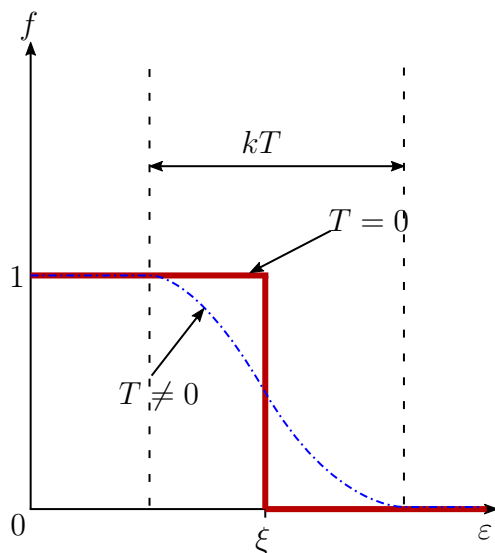


Рис. 23.

Физика полупроводников — довольно молодая область науки (около 100 лет назад ее не существовало). Это, в частности, было связано с кризисом воспроизводимости материалов (не было технологий для получения материала с одинаковой глубиной очистки). Глубина очистки около 1 атома примеси на миллион атомов вещества позволяла проявлять воспроизводимые свойства. Физика полупроводников оказала неоценимое влияние на развитие науки и техники (в частности, из-за полупроводниковых транзисторов). Современная физика полупроводников занимается изучением т. н. материалов пониженной размерности (нанотехнологии).

Чем определяется проводимость полупроводников? У металлов она определяется концентрацией электронов и их подвижностью, а при уменьшении температуры удельная электропроводность металлов растет (в основном за счет повышения подвижности).

Статистика носителей заряда в полупроводниках

В статистической физике для фермиона вероятность заполнения состояния с энергией ε определяется выражением

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \xi}{kT}} + 1},$$

где ξ — химический потенциал. При нуле температуре эта функция выглядит как ступенька (см. рис. 23), а при температуре отличной от нуля появляется размытие характерной шириной $\sim kT$. Если вещество является металлом, то

$$\xi|_{T=0} = \varepsilon_F$$

Можно посчитать, что в металле при $T \neq 0$ химический потенциал равен

$$\xi = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left[\frac{1}{\nu(\varepsilon)} \frac{d\nu(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right] \Bigg|_{\varepsilon=\varepsilon_F},$$

где $\nu(\varepsilon)$ — плотность состояний (количество состояний, приходящихся на единичный энергетический интервал). Поскольку в металлах $\varepsilon_F \sim 1 - 10$ эВ $\gg kT \sim 0.03$ эВ (оценки при комнатной температуре), можно считать, что при любой температуре в металлах хим. потенциал совпадает с энергией Ферми.

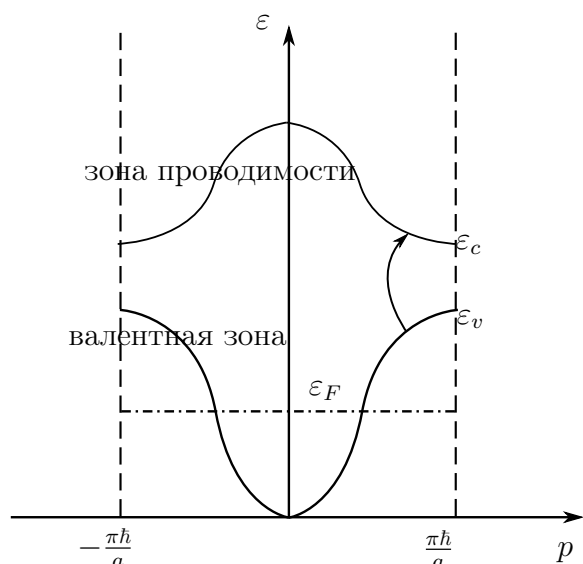


Рис. 24. Первая зона Бриллюэна для одномерной структуры. Тире с точками указана энергия Ферми для металлов, стрелкой — термическая активация электронов. Обозначены дно зоны проводимости (ε_c) и потолок валентной зоны (ε_v).

Обозначены дно зоны проводимости (ε_c) и потолок валентной зоны (ε_v). Электроны в полупроводниках при ненулевой температуре: в идеальном полупроводнике они берутся из-за термической активации некоторой части электронов из валентной зоны в зону проводимости в связи с размытием Ферми-ступеньки. Таким образом, в валентной зоне появляются свободные места — дырки, а в зоне проводимости — электроны.

Какое будет количество электронов в нашем материале при $T = 0$ (ν_v — плотность состояний в валентной зоне)?

$$n = \int_0^{\varepsilon_v} \nu_v(\varepsilon) d\varepsilon$$

«Включаем» температуру ($f(\varepsilon)$ уже не ступенька!). Часть электронов возбуждается из валентной зоны в зону проводимости, но полное количество электронов не изменяется. Тогда можем написать

$$n = \int_0^{\varepsilon_v} \nu_v(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_v} f(\varepsilon) \nu_v(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_c}^{\infty} f(\varepsilon) \nu_c(\varepsilon) d\varepsilon$$

В металле заняты все состояния ниже энергии Ферми и уровень Ферми располагается внутри разрешенной зоны (см. рис. 24). Для подсчета электропроводности надо посчитать концентрацию зарядов в металле:

$$n = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \nu(\varepsilon) d\varepsilon$$

При температуре близкой к нулю верхний предел интегрирования становится ε_F (из-за Ферми-ступеньки). Что будет в полупроводниках? Нижняя зона на рис. 24 будет полностью заполнена, а верхняя — пуста при нулевой температуре. Где будет расположен уровень хим. потенциала в этом случае?

Происхождение электронов и дырок в полупроводнике

Для ответа на этот вопрос сначала узнаем, откуда берутся дырки и электроны

$$\int_0^{\varepsilon_v} \underbrace{(1 - f(\varepsilon))}_{\text{вер., что сост. св.}} \nu_v(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{\varepsilon_c}^{\infty} f(\varepsilon) \nu_c(\varepsilon) d\varepsilon$$

Интеграл слева — не что иное, как полное количество состояний в валентной зоне (полное количество дырок), а интеграл справа — полное количество электронов в зоне проводимости. Таким образом, **в идеальном полупроводнике число дырок в валентной зоне и число электронов в зоне проводимости равны:**

$$n = p$$

$$1 - f(\varepsilon) = 1 - \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \xi}{kT}} + 1} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon - \xi}{kT}}} \equiv f(\varepsilon_h)$$

ε_h — энергия дырок. Это соотношение означает, что вероятность найти электрон на расстоянии $|\varepsilon - \xi|$ от хим. потенциала равняется вероятности найти дырку на расстоянии $|\varepsilon - \xi|$ ниже хим. потенциала. Будем отсчитывать энергию электронов от дна зоны проводимости, а энергию дырок — от потолка валентной зоны (вниз):

$$\varepsilon_e = \varepsilon - \varepsilon_c$$

$$\varepsilon_h = -(\varepsilon - \varepsilon_v)$$

Будем считать, что хим. потенциал для электронов находится внутри щели при энергии

$$\varepsilon_e = -\xi_e,$$

а уровень хим. потенциала для дырок — внутри щели при энергии

$$\varepsilon_h = -\xi_h.$$

Вблизи потолка зоны валентности и дна зоны проводимости зависимость энергии от квазиимпульса квадратичная, а раз так, то зависимость $\nu(\varepsilon)$ — корневая, отсчитанная от дна соответствующей зоны. Раньше мы говорили о том, что для трехмерного материала, обладающего законом дисперсии $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$, плотность состояний $\nu \sim \sqrt{\varepsilon}$. Здесь энергия отсчитывалась от нуля, а сейчас мы отсчитываем ее от дна зоны проводимости и от потолка валентной зоны, но в другую сторону (см. рис. 25).

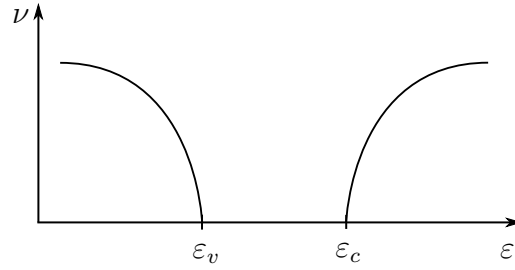


Рис. 25. Зависимость плотности состояний от энергии вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости

Запишем соотношение $n = p$ в новых переменных:

$$p = \int_0^\infty f(\varepsilon_h + \xi_h) \nu_v(\varepsilon_h) d\varepsilon_h$$

— концентрация дырок; можем поставить бесконечность, так как экспоненциальное убывание вероятности заполнения уничтожит увеличивающуюся плотность состояний.

$$n = \int_0^\infty f(\varepsilon_e + \xi_e) \nu_c(\varepsilon_e) d\varepsilon_e$$

— концентрация электронов. Теперь заметим, что $\xi_h + \xi_e = \varepsilon_g$ — ширина запрещенного зоны (от англ. *gap*). Поскольку температура мала по сравнению с характерными

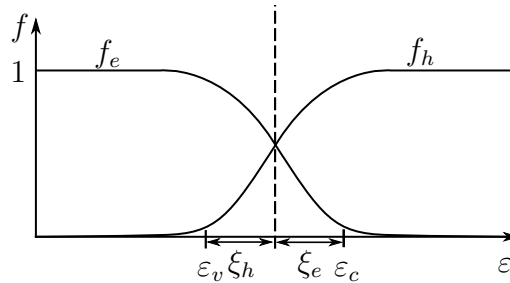


Рис. 26. Зависимости вероятностей заполнения состояний для электронов и дырок от энергии. Пунктирная линия соответствует хим. потенциалу.

расстояниями ξ_h, ξ_e , ниже потолка валентной зоны и выше дна зоны проводимости играют роль только экспоненциальные хвосты. Это означает, что для таких энергий

$$f(\varepsilon) \simeq e^{-\frac{\varepsilon - \xi}{kT}}$$

Из этого следует, что для электронов

$$f(\varepsilon_e + \xi_e) \simeq e^{-\frac{\varepsilon_e + \xi_e}{kT}}$$

Тогда плотность состояний вблизи дна зоны (где $(\varepsilon - \varepsilon_c) = \frac{p^2}{2m_e}$ — энергия, отсчитанная от дна зоны, зависит квадратично от квазиимпульса):

$$\nu_e(\varepsilon_e) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon_e}$$

Подставим в формулу для n :

$$\begin{aligned} n &= \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon_e + \xi_e}{kT}} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon_e} d\varepsilon_e = /z \equiv \frac{\varepsilon_e}{kT} / = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\xi_e}{kT}} (kT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-z} \sqrt{z} dz \end{aligned}$$

Интеграл дает некоторое число, и, в результате, получим

$$n = 2 \left(\frac{m_e kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\xi_e}{kT}}.$$

Проделав те же операции с дырками, получим

$$p = 2 \left(\frac{m_h kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\xi_h}{kT}}.$$

Теперь перемножим эти две величины:

$$np = 4 \left(\frac{kT}{2\pi \hbar} \right)^3 (m_e m_h)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\xi_e + \xi_h}{kT}} = 4 \left(\frac{kT}{2\pi \hbar} \right)^3 (m_e m_h)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_g}{kT}}$$

Также нам известно, что $n = p$. Возьмем корень из np :

$$n = p = 2 \left(\frac{kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e m_h)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{\varepsilon_g}{2kT}}$$

— концентрация электронов и дырок **экспоненциально** (при фиксированной температуре) зависит от характерного энергетического параметра (ширины запрещенной зоны ε_g) — при совсем небольшом его изменении концентрации меняются очень сильно.

Химический потенциал в прямозонном проводнике

Где находится хим. потенциал в полупроводнике при нуле и не при нуле температуры? Пусть полупроводник будет **прямозонный** — у него максимум зоны проводимости и минимум валентной зоны находятся в одной и той же точке Бриллюэна, и мы будем отсчитывать p от этой точки, а энергию — от середины запрещенной зоны (см. рис. 27). При нулевой температуре хим. потенциал будет располагаться ровно посередине между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости. При увеличении температуры уровень ξ хим. потенциала несколько смещается по направлению к более тяжелой эффективной массе (обычно эффективная масса электронов меньше или равна эффективной массе дырок).

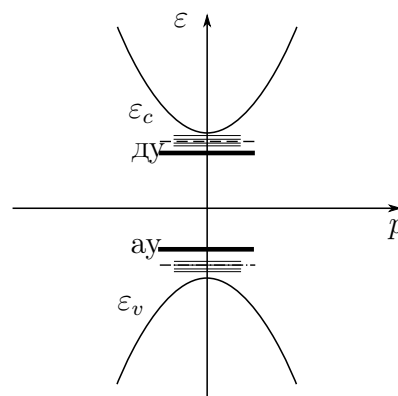


Рис. 27. Законы дисперсии для валентной зоны и для зоны проводимости. Отмечены донорный (ду) и акцепторный (ау) уровни.

Легирование полупроводников.

Доноры и акцепторы

У идеального (в котором нет дефектов и примесей) полупроводника есть определенная ширина запрещенной зоны, которая может не очень подходить для каких-то применений. Один из приемов для избежания этой проблемы — **легирование полупроводников**.

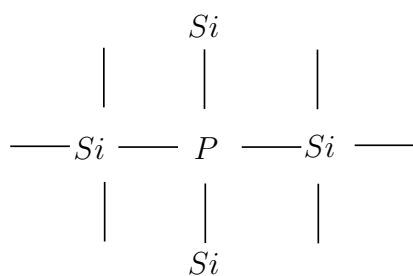


Рис. 28.

рис. 28).

Кремний соединен ковалентными связями с себе подобными атомами. У атома фосфора 5 электронов на внешней электронной оболочке, а у кремния — 4. Этот один лишний электрон не вступает в создание химической связи с окружающими

Легирование полупроводников — это специальное добавление примесных атомов, которые являются либо **донорами**, либо **акцепторами**.

Типичным **донором** является атом фосфора в кремнии (обозначается $Si(P)$). Если у нас есть кристалл кремния и к нему добавляется небольшое количество (около 1 атома фосфора на 10-100 тысяч атомов кремния) фосфора, то происходит следующее: Фосфор — элемент пятой, а кремний — четвертой группы периодической системы. Рассмотрим атом фосфора, окруженный атомами кремния (см.

атомами кремния. С другой стороны, заряд ядра атома фосфора больше, чем у кремния. Если мы уберем «лишний» электрон у фосфора, то остаток атома фосфора останется заряженным. **Донорный** уровень находится ниже дна зоны проводимости и при $T = 0$ этот уровень будет заполнен. То есть этот электрон не будет отрываться от атома фосфора и вращаться где-то рядом с ним и образовывать атомные уровни. Эти атомные уровни будут описываться таким же образом, как и электрон в атоме водорода. Разница будет только в том, что радиус локализации электрона не будет вблизи фосфора, а будет размазан в довольно широкой области, захватывающей много узлов кристаллической решетки, а, следовательно, электрон будет «видеть» периодичность атомного потенциала. Это значит, что энергия этих водородноподобных уровней будет определяться с помощью такой же модели, как и энергия атома водорода, но энергия в соответствующем выражении будет отсчитываться от дна зоны проводимости и в нем будет стоять не масса свободного электрона, а эффективная масса электрона, что ведет к тому, что соответствующее значение энергии отщепления (ухода электрона в зону проводимости) окажется гораздо меньше, чем в атоме водорода (в энергии атома водорода масса электрона стоит в числителе). Второе обстоятельство, уменьшающее энергию отщепления по сравнению с атомом водорода — нахождение электрона в кристаллической решетке, которая обладает диэлектрической постоянной ϵ . При повышении температуры электрон может перейти в возбужденное состояние или уйти в зону проводимости (аналог ионизации атома водорода). Где в легированном акцептором полупроводнике будет находиться хим. потенциал? Посередине между донорным уровнем и дном зоны проводимости (отмечен пунктиром на рис. 28).

Легируем кремний **акцептором** (элементом третьей группы). В этой ситуации наоборот одна из связей окажется ненасыщенной и появится пустое состояние при низкой температуре, такое, что электрону нужна небольшая энергия, чтобы перейти в это состояние при ненулевой температуре. Это полный аналог того, что происходит с электронами, но в данном случае мы имеем дело с дыркой. В этой ситуации уровень хим. потенциала будет находиться посередине между акцепторным уровнем и потолком валентной зоны (отмечен точкой с тире на рис. 28).

Что будет, если есть и доноры, и акцепторы, но доноров больше ($N_D > N_A$)? В таком случае хим. потенциал будет совпадать с донорным уровнем при $T = 0$.

Зачем нам нужна информация про хим. потенциал? Если мы приведем в контакт два полупроводника с различным уровнем хим. потенциала, то произойдет перетекание электронов или дырок из одного полупроводника в другой таким образом, чтобы уровень хим. потенциала выровнялся в двух материалах.

Полупроводниковый диод

Легируем кремний фосфором (n -тип) и легируем кремний любой акцепторной примесью (p -тип). В полупроводнике n -типа изначально больше электронов, а в полупроводнике p -типа — больше дырок. При приведении в контакт этих двух материалов электроны из n -полупроводника начнут диффундировать в p , а дырки — наоборот, из p в n . Когда из n уходят электроны, там остаются их родительские атомы, которые начинают притягивать ушедшие электроны. Аналогично и с дырками. Переток дырок и атомов будет происходить до тех пор, пока не выровняется хим. потенциал материалов (на рис. 29 пунктиром уже показана эта ситуация). В приграничной области материалов образовался заряженный слой, образующий потенциальный барьер, который препятствует дальнейшему прохождению электронов из n области в p . То же и для дырок.

Чем будет определяться ток в такой структуре? При $T \neq 0$ у нас будет некоторое количество возбужденных электронов. Только электроны с энергией выше ε_c смогут принять участие в проводимости (для дырок та же ситуация, но с энергией ε_v). Как мы можем повлиять на это? Приложим отрицательное напряжение к области n -типа и положительное к области p -типа. Тогда система уже не будет термодинамически равновесной. В такой ситуации уровень хим. потенциала в области n поднимается относительно хим. потенциала в p -области на величину eU (U — приложенное напряжение). Также на величину eU поднимутся и энергии ε_c и ε_v (см. рис. 29). Из этого следует, что оба потенциальных барьера уменьшатся. Следовательно, так как от высоты барьера экспоненциально зависит концентрация носителей заряда, способных принять участие в проводимости, количество носителей заряда сильно увеличится. При приложении напряжения противоположной полярности уровень хим. потенциала понизится и потенциальные барьеры возрастут, а, значит, и экспоненциально уменьшится количество носителей заряда. ВАХ диода показана на рис. 30. Один из способов сделать из переменного напряжения постоянное — подключить его к диоду. Тогда будет оставаться часть тока, идущая только в прямом направлении через диод. Для ее «спрямления» подключают емкость, после чего получается более-менее постоянный ток.

Еще раз подчеркнем, что для всех полупроводниковых приборов характерна экспоненциальная зависимость эффективных электронов, принимающих участие в проводимости от энергетического параметра, который мы можем варьировать, прикладывая совсем небольшое напряжение. Характерная ширина запрещенной зоны у полупроводников по порядку величины ~ 1 эВ. Характерная энергия ионизации примесей — десятые доли эВ. Значит напряжение, которое нужно приложить, чтобы экспоненциально изменить концентрацию электронов по порядку величины — доли вольта.

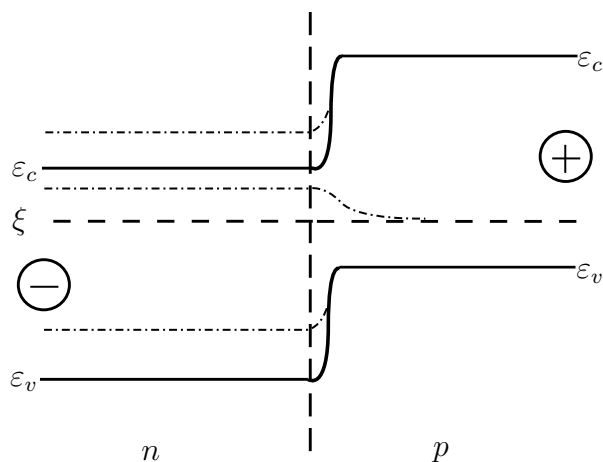


Рис. 29. Пунктиром показано равенство химических потенциалов после окончания диффундирования дырок и электронов. Точкой с тире показана ситуация подключения напряжения, способом, приведенным на рисунке.

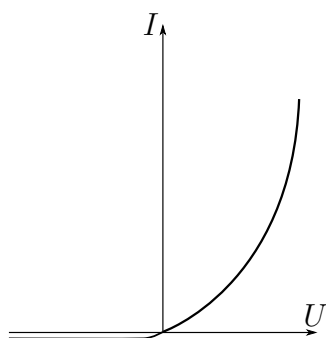


Рис. 30. ВАХ полупроводникового диода.

Лекция 9

Полевой транзистор

Почему кремний выиграл войну у германия за главенство в полупроводниках? Причины две — он очень распространен на Земле и образует хороший и тонкий оксидный диэлектрический слой на своей поверхности просто под воздействием окисления.

Полевой транзистор — прибор, использующийся в миллионных количествах в одном современном процессоре и любой другой компьютерной электронике. Как он устроен?

Представим, что у нас есть пластина кремния, и мы на нее напыляем два электрода (исток и сток). Будем прикладывать напряжение от истока к стоку и мерять соответствующее сопротивление этой структуры. Сверху образуем слой диэлектрика (под воздействием окисления) и приложим к нему еще один электрод (затвор) (см. рис. 31, слева). Меряем сопротивление между истоком и стоком и прикладываем напряжение между затвором и истоком. Если кремний n -типа, то при приложении положительного напряжения на затвор электроны из глубины кремния начинают двигаться к поверхности и вблизи поверхности образуется слой, обогащенный электронами (рис. 31, справа). Эффективно на энергетической диаграмме это выглядит

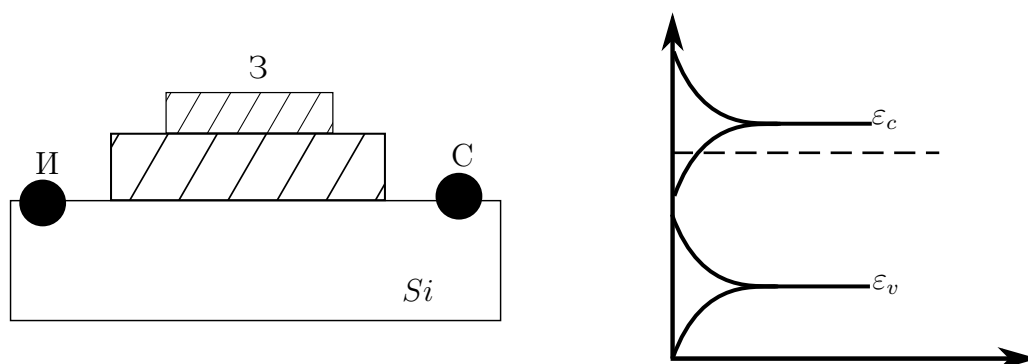


Рис. 31.

как искривление зон (в данном случае идущее вниз). Хим. потенциал остается тем же самым, так как это все еще т/д равновесная ситуация (потому что не течет ток между затвором и пластиной кремния, а просто имеется большое напряжение между ними). Из-за того, что уровень хим. потенциала одинаковый, вблизи поверхности начинают заселяться состояния внутри зоны проводимости и проводимость вдоль поверхности увеличивается. Наоборот, при подаче противоположного напряжения происходит обеднение этого слоя и происходит резкий рост сопротивления всей конструкции.

Такие системы могут служить усилителями мощности (напряжение, которое мы подаем между затвором и истоком, усиливается). Характерный размер современного транзистора ~ 20 нм.

Светодиодные лампы — тоже полупроводниковые приборы, работающие на похожем принципе. Рассмотрим область $p-n$ перехода. В ней понижены концентрация электронов по сравнению с объемом n -области и концентрация дырок по сравнению с объемом p -области — т. н. **область, обедненная носителями заряда**. Электроны и дырки могут **рекомбинировать**. Избыток энергии при рекомбинации должен куда-то деться — например, уйти из системы в виде кванта света. **светодиоды**. При наложении напряжения в прямом направлении мы впрыскиваем в обедненную зону электроны из n -области и дырки из p -области. Поэтому количество электронов и дырок в области перехода начинает существенно превышать термодинамически равновесную, и они могут начать рекомбинировать. Энергия рекомбинации может уйти не только в излучение фотона, но и в тепло (фононы).

Какими должны быть полупроводники, чтобы такая рекомбинация неравновесных электронно-дырочных пар была наиболее вероятной? В **прямозонных** полупроводниках дно зоны проводимости и потолок валентной зоны находятся в одной и той же точке зоны Бриллюэна (рис. 32), а в **непрямозонных** — в разных.

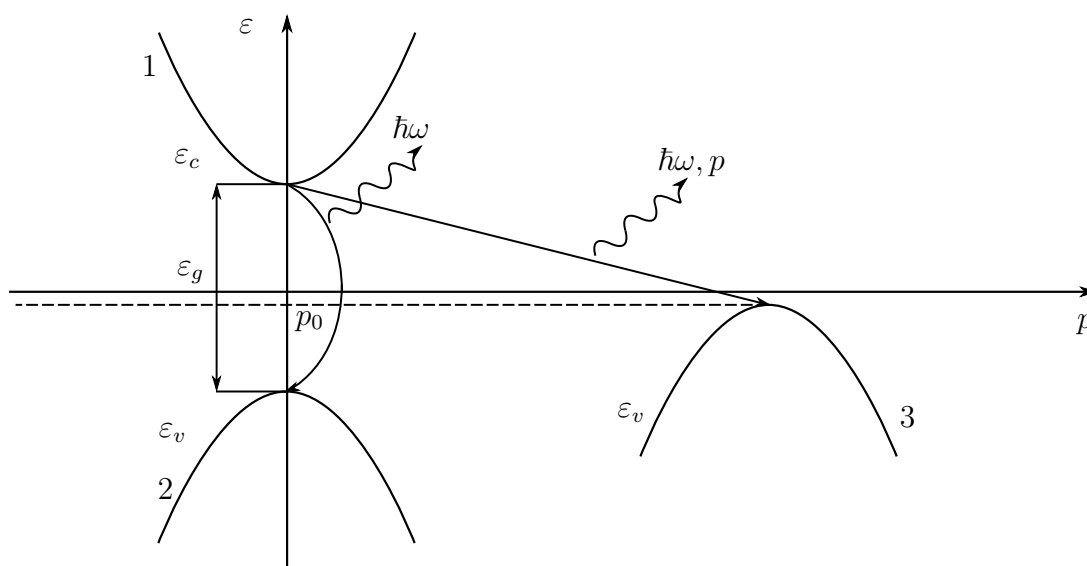


Рис. 32. Пара зон (1,2) — прямозонный полупроводник, пара зон (1,3) — непрямозонный. В непрямозонном полупроводнике энергетическая щель гораздо меньше.

Кремний относится к непрямозонным полупроводникам. К прямозонным относятся проводники группы A_3B_5 (арсенид галлия, фосфид галлия, фосфид индия ...). В каком из видов полупроводников наиболее вероятна рекомбинация дырки и электрона, заброшенного в зону проводимости, с излучением света?

Должны выполняться два закона: закон сохранения энергии ($\hbar\omega = \varepsilon_g$) и закон сохранения импульса. Закон сохранения импульса выполняется для непрямозонных проводников — электрон уносит импульс p , а в прямозонных вроде бы не выполняется (и электрон, и дырка имеют то же значение импульса, вроде бы нет импульса, который может унести фотон). Вспомним некоторые характерные значения. Импульс, который унесет с собой фотон:

$$p_{\text{ф}} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}$$

Характерная λ для большинства полупроводников по порядку величины есть 1 мкм. Прикинем импульс, который должен был бы унести фотон при рекомбинации в непрямозонном полупроводнике — это разница в импульсах между двумя разными точками зоны Бриллюэна, причем обычно экстремумы валентной зоны и зоны проводимости в полупроводниках осуществляются в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна (пример: в центре и на краю). По порядку величины расстояние между высокосимметричными точками зоны Бриллюэна равно самой зоне Бриллюэна. Размер зоны Бриллюэна по порядку величины:

$$k_B \sim \frac{2\pi}{a}, p_B = \frac{2\pi\hbar}{a},$$

где $a \approx 10^{-10}$ м — межатомное расстояние. Таким образом, импульс фотона на 4 порядка меньше, чем тот импульс, который нужен был бы для перемещения электрона из одной точки зоны Бриллюэна в другую. Это означает, что в этих масштабах излучательные переходы практически вертикальные (импульс фотона пренебрежимо мал по сравнению с характерными зонами Бриллюэна). Именно поэтому в прямозонных проводниках излучение оказывается значительно более вероятным, чем в непрямозонных. Излучательные переходы возможны и в непрямозонных проводниках, но нужна третья частица, которая унесет нужное количество импульса (например, фонон), из-за чего в непрямозонных проводниках излучательная рекомбинация сильно подавлена. Поэтому для излучающих приборов используется не кремний, а прямозонные проводники (в частности, арсенид галлия).

Сверхрешетки

Арсенид галлия стал предтечей новой технологической революции в физике полупроводников (случилась в начале-середине 70-х годов). Это было связано с созданием т. н. **двумерных структур** и **сверхрешеток** (первые были сделаны на основе арсенида галлия). **Сверхрешетка** — обычная кристаллическая решетка, которая обеспечивает зонную структуру носителей заряда, эффективную массу. Там задана абсолютно точно ширина запрещенной зоны и другие параметры, с которыми ничего не сделать. Идея заключалась в следующем: сделаем по крайней мере в одном

направлении «сэндвич» из материала с одной шириной запрещенной зоны и из материала с другой (см. рис. 33, слева). Дно зоны проводимости ε_c будет выглядеть как показано на рис. 33 справа. Валентная зона выглядит по-разному, ее положение на рисунке соответствует материалам на основе арсенида галлия. Если часть атомов галлия заменить на атомы алюминия, то ширина запрещенной зоны такого материала увеличится — получим **гетеропару**: алюминий-галлий-арсенид. Чем он известен? Жорес Иванович Алферов получил нобелевскую премию за открытие этой гетеропары, которая обладала таким свойством, что постоянная кристаллическая решетки у них практически совпадала, несмотря на замену атомов и существенное различие ширин запрещенных зон. Это означало, что не будет напряжения на границе раздела слоев. После открытия в начале 70-х годов метода молекулярно-пучковой петаксии (неравновесный метод создания таких структур) выяснилось, что можно делать эти слои толщиной единицы нм. Если это так, то есть вероятность что электрон, находясь в зоне проводимости в квантовой яме, отделенной от соседней квантовой ямы, протуннелирует в соседнюю квантовую яму. Получается, что на электрон теперь наложены два периодических потенциала — оставшийся потенциал кристаллической решетки и потенциал сверхрешетки. Получается, что на потенциал решетки мы накладываем некий рукотворный потенциал, с которым мы можем делать все что хотим. Таким образом, можно существенно модифицировать проводимость вдоль слоя.

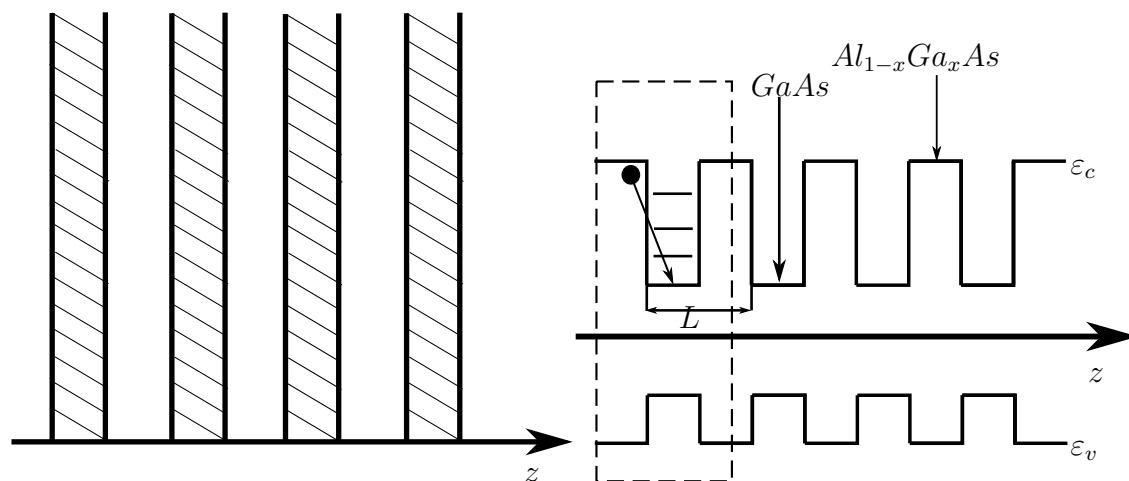


Рис. 33.

Рассмотрим отдельную яму с электроном (считаем, что барьеры достаточно высокие и толстые, чтобы не чувствовалось влияние других ям, схематически изображено в пунктирной рамке на рис. 33). Движение электрона в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка, происходит свободно, а движение электрона перпендикулярно слою оказывается финитным — он заключен внутри ямы. Следовательно,

появляется квантование энергетических уровней.

Как электрон вообще окажется в яме? В идеальном полупроводнике зона проводимости должна быть пуста, а зона валентности заполнена. Чтобы электрон оказался в яме, залегировав донорной примесью область барьера. Тогда он свалится в яму, где энергия меньше. В результате примесный центр пространственно разделен с областью, где происходит проводимость, если мы рассматриваем проводимость вдоль квантовой ямы.

Теперь рассмотрим уже сверхрешетку (сделаем барьеры очень тонкими). ВФ электронов в соседних ямах начнут перекрываться и образуется, как и раньше, энергетический спектр и т. н. **мини-зоны**.

Изначально в приближении движения в направлении z энергетический спектр для объемного полупроводника выглядит как на рис. 34 сверху.

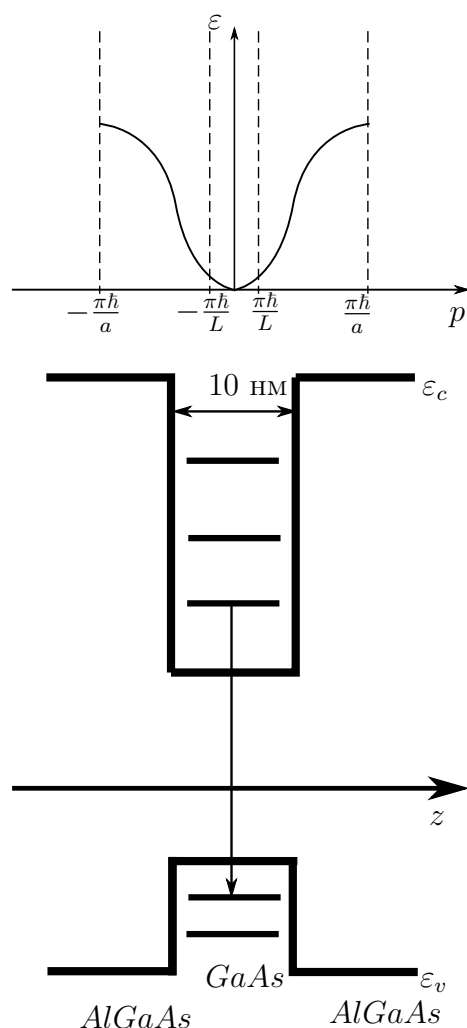


Рис. 34.

Ранее мы говорили, что при приложении электрического поля электрон в идеальном материале начинает двигаться по этой кривой, увеличивая импульс, а затем перескакивая на ее левую границу. Это соответствует колебательному движению электрона в реальном пространстве при приложении электрического поля. Мы уже прикидывали частоту этих колебаний $\sim 10^2$ Гц и их амплитуду ~ 2 км. Кроме того, электрон рассеется задолго до того, как дойдет до границы зоны Бриллюэна, так как он наверняка встретит или дефект, или фонон, поэтому этих блоховских осцилляций мы наблюдать не сможем.

В нашей ситуации появляется новая периодичность L . Тогда произойдет разбиение зоны Бриллюэна на **мини-зоны** (см. рис. 34, сверху). Расстояние до минизоны в $\frac{L}{a}$ раз меньше, чем до границы. Еще одной особенностью является возможность приложения напряжения на 8 порядков выше такого, какое мы можем создать в металлах (сопротивление барьерных слоев оказывается очень большим). С разбиением на мини-зоны и приложением большого электрического поля в сверхрешетке становится возможным наблюдение блоховских осцилляций.

Рассмотрим снова отдельную квантовую яму (рис. 34, снизу). Уровни квантования в ней толь-

ко для движения в направлении z . Полная энергия электрона будет равна сумме энергии движения электрона вдоль оси z и энергии его движения в плоскости xy :
 $\varepsilon = \varepsilon_z + \varepsilon_{xy}$.

Дно зоны проводимости будет выше за счет квантования уровней (аналогичная ситуация с потолком валентной зоны). Квантованием уровней мы можем управлять — оно зависит от ширины ямы (можем сделать различную толщину слоя) и ее высоты (можем менять процентное содержание атомов алюминия). Таким образом, мы можем устроить рекомбинацию электронов и дырок каким-либо способом (например, создать $p-n$ переход), но энергия уже не задается шириной запрещенной зоны конкретного материала — мы можем ее своими руками менять. Пример использования: оптоволокно имеет минимальные потери на длине волны $\lambda \sim 1.2$ мкм. Мы можем с помощью описанной технологии настроить источник/приемник на нужную длину волны, изменив ширину запрещенной зоны.

Эффект Холла

Проводимость любого материала определяется концентрацией электронов и их подвижностью. Что такое подвижность?

Представим, что у нас есть проводник с приложенным к нему электрическим полем E . Под действием поля электроны приобретают некоторую дрейфовую скорость $v = \mu E$, коэф. пропорциональности μ называется **подвижностью** электронов. Она определяется эффективной массой электроны и их характеристиками рассеяния.

Скорость **пропорциональна** полю из-за множественных процессов рассеяния электрона — получается, что он постоянно ускоряется под действием поля и многократно рассеивается. В итоге получается примерно постоянная скорость и прямая пропорциональность напряженности поля. По определению плотность тока таких электронов

$$j = env = en\mu E$$

$j = env$, n — концентрация, e — заряд электрона. С другой стороны

$$j = \sigma E$$

Тогда удельная электропроводность

$$\sigma = en\mu$$

σ легко измеряется, но для того, чтобы померить μ надо знать концентрацию электронов. Как из независимого от σ и μ эксперимента померить n ?

С середины XIX века было известно, что существует т. н. **эффект Холла**, заключающийся в следующем: пусть в проводнике с приложенным к нему напряжением E протекает ток j , и этот проводник расположен в вертикальном магнитном поле H (рис. 35).

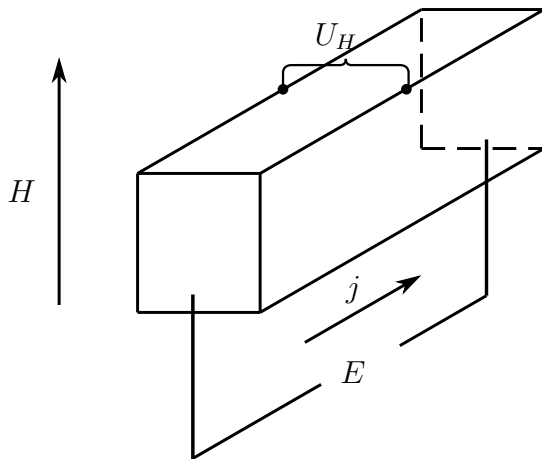


Рис. 35.

Тогда между двумя боковыми гранями проводника возникает холловское напряжение U_H , которое является следствием того, что на электроны, протекающие в проводнике, действует сила Лоренца, отклоняющая его к одной из граней. На ней заряд становится отрицательным, на противоположной — положительным, что ведет к образованию холловского напряжения (компенсирующего), заставляющего прочие заряды течь прямо.

Лекция 10

Продолжение. Эффект Холла. Квантовый эффект Холла

Начало см. в конце прошлой лекции.

Из опыта получено, что

$$U_H \equiv U_y = R_H H \frac{I_x}{d},$$

где R_H — холловская константа, H — напряженность м/п, I_x — ток в направлении оси x , d — размер образца вдоль направления м/п (см. рис. 36). Рассчитаем величину **холловского сопротивления**:

$$\mathcal{R} = \frac{U_y}{I_x} = R_H H \frac{1}{d}$$

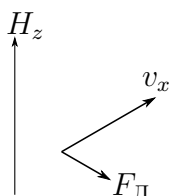
Разделим обе части уравнения на b :

$$\frac{U_y}{b} \equiv E_y = R_H H \frac{I_x}{bd} \equiv R_H j_x H$$

В итоге получим, что

$$E_y = R_H j_x H. \quad (8)$$

Запишем равенство силы Лоренца и силы, возникающей из-за появления холловского напряжения (электроны в таком случае движутся по направлению оси x):



$$F_L = \frac{e}{c} v_x H = e E_y$$

Сократим на e и подставим выражение для скорости ($v = \frac{j}{en}$):

$$\frac{j_x H}{en c} = E_y \quad (9)$$

Рис. 37.

Сравнивая (8) и (9), получим, что

$$R_H = \frac{1}{en c}$$

Уже из коэффициента Холла R_H можно получить концентрацию n , изначально нужную нам для получения подвижности μ из соотношения $\sigma = en\mu$. σ, n, μ являются основными характеристиками электрических свойств конкретного образца. Если у нас имеется один тип носителей заряда, то зависимость холловского сопротивления от приложенного магнитного поля будет выглядеть как прямая на рис. 38. Угол наклона этой прямой определяется концентрацией зарядов.

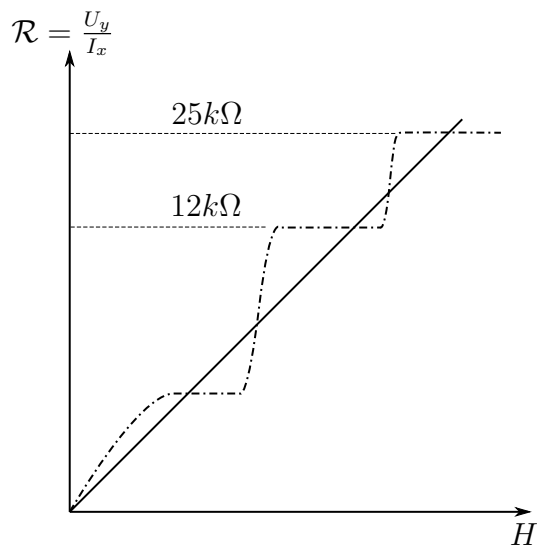


Рис. 38.

Тем не менее, в конце 70-х годов было обнаружено, что в двумерных полупроводниковых системах (т. н. квантовых ямах, о которых мы говорили) возникают совершенно другие зависимости (появляются ступеньки с плато, как на рис. 38 показано точкой с запятой) — **квантовый эффект Холла**. Сопротивление плато оказывалось во **всех** образцах примерно одинаковым. Возьмем полевой транзистор. Движение в плоскости Oxy свободное, а в направлении z — квантованное. Приложим вдоль оси z магнитное поле H (рис. 39). Электрон в магнитном поле начинает двигаться по циклотронной орбите — его движение в плоскости Oxy становится финитным,

а, значит, должно квантоваться по Ландау. Тогда

$$E_{x,y} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega,$$

где циклотронная частота

$$\omega = \frac{eH}{mc}.$$

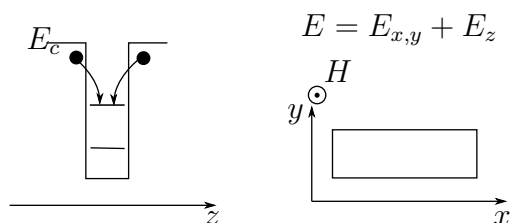


Рис. 39.

Таким образом, движение в таком двухмерном материале в магнитном поле оказывается полностью за квантованным (в плоскости Oxy в силу квантования Ландау, в направлении z в силу размерного квантования). От парабол Ландау на зависимости $E(P_z)$ останутся только электроны в каких-то положениях под уровнем Ферми (рис. 40). Какова будет концентрация носителей заряда

под уровнем Ферми?

Вспомним, что на каждом уровне Ландау в плоскости xy плотность состояний возрастает линейно по мере увеличения магнитного поля. Полное количество состояний в каждом из уровней Ландау (является одинаковым для всех уровней) :

$$N = \frac{2\pi m \hbar \omega s}{(2\pi \hbar)^2},$$

где s — площадь образца.

Тогда двумерная концентрация электронов

$$n_2 = \frac{Ni}{s} = \left[\frac{\text{сост}}{\text{см}^2} \right]$$

где i — количество уровней Ландау под уровнем Ферми. Размерность концентрации соответствует двумерной задаче.

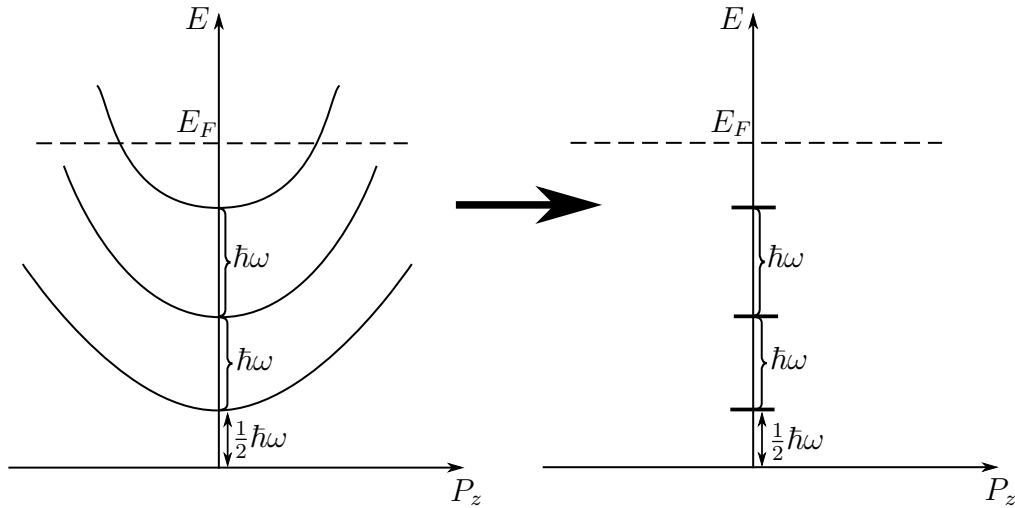


Рис. 40. Вырождение парабол Ландау при наложении магнитного поля вдоль оси z в полевом транзисторе.

Трёхмерная и двумерная плотности тока вычисляются как

$$j_3 = \frac{I}{bd}, j_2 = \frac{I}{b}.$$

Их связь с концентрациями:

$$\begin{aligned} j_3 &= en_3v, j_2 = en_2v \\ F_L &= \frac{e}{c}vH = \frac{ej_2H}{en_2c} = \frac{IH}{bn_2c} = eE_y, \text{ подставим } E_y = \frac{U_y}{b} : \\ \frac{IH}{bn_2c} &= e \frac{U_y}{b} \\ \mathcal{R} &= \frac{U_y}{I} = \frac{H}{en_2c} = \frac{H}{\frac{eH}{\pi\hbar c}eci} = \frac{1}{i} \frac{\pi\hbar}{e^2} \end{aligned}$$

— холловское сопротивление определяется **только** количеством уровней Ландау под энергией Ферми и комбинацией мировых констант. Квантовый эффект Холла может наблюдаться в любых двумерных системах (в частности, в полевом транзисторе).

Физика магнитных явлений. Полный магнитный момент, намагниченность и магнитная восприимчивость

При помещении вещества в магнитное поле магнитные силовые линии начинают перераспределяться, и связано это с тем, что каждый элемент вещества можно рассматривать как некий элементарный магнетик. Магнитный момент от всего тела — сумма магнитных моментов элементарных магнетиков. Полный магнитный момент тела связан с величиной его намагниченности $\vec{M}$ и объемом V :

$$\vec{M} = \vec{M}V$$

Из этого определения понятно, что намагниченность — магнитный момент единицы объема тела. Из опыта известно, что отличная от нуля намагниченность возникает (по крайней мере при высоких температурах) когда имеется магнитное поле, и оно линейно связано с намагниченностью:

$$\vec{M} = \chi \vec{H},$$

где χ — магнитная восприимчивость.

Диамагнетики и парамагнетики. Законы Кюри и Кюри-Вейсса. Магнитная проницаемость

Существуют разные типы веществ: $\chi > 0$ — парамагнетики, $\chi < 0$ — диамагнетики.

Характерные значения: $\chi_{\text{пара}} \gg |\chi_{\text{диа}}|$.

Зависимость от температуры:

$$\chi_{\text{диа}} \sim \text{const}(T),$$

$$\chi_{\text{пара}} \sim \frac{1}{T} \text{ (при достаточно высоких температурах) — закон Кюри}$$

$$\chi_{\text{пара}} \sim \frac{1}{T - \theta} \text{ (часто набл. при понижении температуры) — закон Кюри-Вейсса}$$

θ — парамагнитная точка Кюри. При $T \gg \theta$ Кюри-Вейсс $\rightarrow$ Кюри.

Иногда магнитные свойства веществ описываются не с помощью магнитной восприимчивости, а с помощью **магнитной проницаемости** κ . В системе СГС

$$\kappa = 1 + 4\pi\chi,$$

$\kappa > 1$ — парамагнетики, $\kappa < 1$ — диамагнетики. Это следует из

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$$

$$\vec{B} = \kappa \vec{H}$$

В идеальном диамагнетике $\chi = -\frac{1}{4\pi} \Rightarrow \vec{B} \equiv 0$ внутри сверхпроводника при любом приложенном магнитном поле.

Электрический дипольный и магнитный дипольный момент

Откуда берутся диа- и парамагнетики и магнетизм в веществах?

Диамагнетики состоят из атомов/молекул, у которых отсутствует собственный магнитный момент, а у атомов/молекул парамагнетиков он есть.

Гиромагнитное отношение и квантование магнитного момента

Откуда берется собственный магнитный момент?

Вспомним рассмотрение движения электрона в центрально-симметричном поле ядра. В ц.-с. поле в классической механике сохраняется величина $\vec{L} = [\vec{r}, \vec{p}]$ — момент количества движения. В квантовой механике полный момент количества движения **не сохраняется**, а модуль магнитного момента $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ и проекция полного момента на любую наперед заданную ось z $L_z = \hbar m_l$ — **сохраняются** (вспомним, что $n = 1, 2, \dots; l = 0, 1, 2, \dots, (n-1); m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$). L всегда больше $L_z \Rightarrow$ механический момент никогда не направлен в какую-то определенную сторону.

Как определяется магнитный момент (иногда говорят магнитный **дипольный** момент)? Вспомним, что такое электрический дипольный момент (рис. 41).

Электрическое поле на линии, соединяющей заряды:

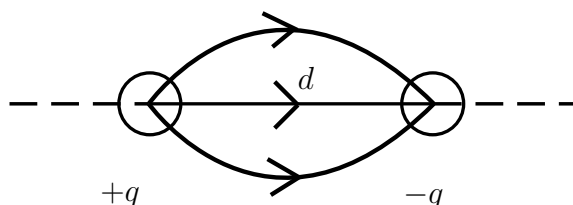


Рис. 41.

$$E = \frac{q}{r^2} - \frac{q}{(r+d)^2} = q \frac{2dr + d^2}{r^2(r+d)^2} \approx \frac{2qd}{r^3}$$

Последнее равенство выполняется на больших расстояниях ($r \gg d$). Таким образом, в отличие от обычного заряда, поле диполя убывает гораздо быстрее. В общем случае (не на линии соединяющей заряды)

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{3(\vec{p}\vec{n})\vec{n} - \vec{p}}{r^3},$$

где $\vec{n} = \frac{\vec{r}}{r}$ — единичный вектор в направлении $\vec{r}$, $\vec{p} = q\vec{d}$ — дипольный момент.

Теперь подумаем над магнитным дипольным моментом. Рассмотрим круговой ток J , выберем некий элемент этого кругового тока Δl и будем смотреть на магнитное поле на оси, проходящей через центр кругового тока (рис. 42). Элемент Δl создает на оси магнитное поле

$$\Delta H = J \frac{\Delta l}{cr^2}$$

— закон **Био-Саварра-Лапласа**. Величина полного магнитного поля на оси

$$\Delta H = J \frac{2\pi r^2}{cr^3} = \frac{2JS}{cr^3}$$

— структура такого же выражения для э/п очень похожа. Обозначим за **магнитный дипольный момент кругового тока** $\vec{M}$ следующую величину:

$$\frac{J\vec{S}}{c} \equiv \vec{M}$$

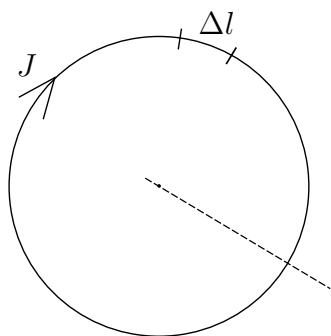


Рис. 42.

Общий случай:

$$\vec{H}(\vec{r}) = \frac{3(\vec{M}\vec{n})\vec{n} - \vec{M}}{r^3}$$

Теперь у нас есть магнитный дипольный момент кругового тока, который создается электронами, и механический момент количества движения тех же электронов (движутся по некоторой круговой орбите). Какая между ними связь?

$$J = \frac{q}{2\pi R}v$$

$$S = \pi R^2$$

$$M = \frac{qv}{2\pi R} \frac{\pi R^2}{c} = \frac{qvR}{2c}$$

$$L = m_q v R$$

$$\frac{M}{L} = \frac{q}{2m_q c}$$

$$q = Ne, m_q = Nm_e$$

$$\frac{M}{L} = \frac{e}{2m_e c}$$

— **гиромангнитное отношение**. Оно верно для любой замкнутой траектории, по которой совершают движение электроны.

L_z квантуется, значит, M_z тоже будет квантоваться:

$$M_z = \frac{e\hbar}{2m_e c} m_l$$

Какова будет энергия магнитного момента кругового тока во внешнем м/п?

$$\varepsilon_M = -(\vec{M}\vec{H}) = -M_z H \quad (10)$$

$$\varepsilon_M = -\frac{e\hbar H}{2m_e c} m_l$$

— энергия минимальна, когда магнитный момент и поле сонаправлены, и максимальна, когда направлены противоположно.

Опыт Штерна-Герлаха. Понятие о спине

Направим m/p , величина которого зависит от z , по направлению z . Если электрон будет находиться в таком поле, то на него будет действовать сила

$$F_H = M_z \frac{dH}{dz}$$

Так как M_z квантуется, то на электроны с разным значением M_z будет действовать разная сила. Если речь идет об орбитальном движении вокруг ядра, то количество различных значений M_z должно быть нечетным. **Опыт Штерна-Герлаха** заключался в том, что поток атомов серебра из некой пушки пускался через градиент магнитного поля, и после этого на экране регистрировалось количество атомов серебра, пришедших в ту или иную область. Ожидалось **нечетное** количество таких областей. Эксперимент показал, что таких областей **две**. Два пика указывают на существование собственного магнитного момента электрона — **спина**. Собственный магнитный момент равен $2s + 1$ — полному количеству возможных значений l . Согласно опыту Штерна-Герлаха $2s + 1 = 2 \Rightarrow s = 1/2$ (тогда проекция s на наперед заданную ось может быть равна $\pm 1/2$) и абсолютное положение областей, куда прилетали атомы, такое же, как будто бы величина $s = 1$ (т. е. гиромангнитное отношение для спиновой степени свободы в два раза больше, чем для орбитальной).

Лекция 11

Повторение. Магнитные свойства веществ

$$\begin{cases} M_z = \frac{e\hbar}{2mc} \\ L_z = \frac{\hbar}{2} \end{cases} \Rightarrow \frac{e}{mc} \equiv \gamma_s$$

— гиромагнитное спиновое соотношение. Магнитный момент, характерный для спинов, характерен и для отдельно взятых электронов. Магнитный момент, соответствующий одному электрону, называется **магнетоном Бора** и обозначается

$$\mu = \frac{e\hbar}{2mc}$$

Сложение собственного и механического момента

Для одного электрона у нас есть собственный и механический момент. Как складывать эти вектора? Допустим, у нас есть следующие вектора ($\hbar$ опускаем)

$$L_1^2 = l_1(l_1 + 1), L_2^2 = l_2(l_2 + 1)$$

Чему будет равен квадрат вектора $\vec{J} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$?

$$J(J + 1) = l_1(l_1 + 1) + l_2(l_2 + 1) + 2\vec{L}_1\vec{L}_2$$

$$\vec{L}_1\vec{L}_2 = \frac{1}{2}(J(J + 1) - l_1(l_1 + 1) - l_2(l_2 + 1))$$

Полный магнитный момент системы нескольких электронов

Нам нужно рассмотреть атом, в котором много электронов, совершающих орбитальное движение и имеющих собственный спин. Какой будет полный магнитный момент атома?

Пусть имеется система из нескольких электронов и пусть их суммарный орбитальный момент $\vec{L}$ и спиновый момент $\vec{S}$. Тогда вращательный момент системы будет характеризоваться моментом количества движения

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Его экстремальные проекции на наперед заданную ось:

$$J_{max} = L + S$$

$$J_{min} = |L - S|$$

Магнитный момент пропорционален механическому, но коэф. пропорциональности разный для спиновой степени свободы и для орбитальной. Результирующий момент записывают следующим образом:

$$\vec{M} = g\mu J,$$

где g — g -фактор электрона, μ — магнетон Бора.

g -фактор электрона — величина гиромагнитного отношения в единицах $\frac{e}{2mc}$ (тогда для орбитального движения $g = 1$, для спинового — 2, так как $\gamma_s \equiv \frac{e}{mc} = \frac{eg}{2mc}$). Если у нас есть несколько степеней свободы — и орбитальная, и спиновая, то чему будет равен g -фактор? Оказывается, что

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)}$$

Проанализируем эту формулу:

$$S = 0 \Rightarrow J = L \Rightarrow g = 1$$

$$L = 0 \Rightarrow J = S \Rightarrow g = 2$$

g изменяется в пределах $[1, 2]$. Величина проекции магнитного момента на ось z

$$M_z = \mu g m_J, m_J = -J, \dots, J \quad (11)$$

m_J — возможные проекции полного момента количества движения на любую наперед заданную ось.

Намагниченность системы атомов. Закон Кюри

Чему равна намагниченность системы таких атомов? Пусть эти атомы находятся в м/п, обладают определенным магнитным моментом, причем его проекции на ось z выражаются соотношением (11). В малом поле $\vec{H}$ магнитные стрелки в зависимости от величины M_z приобретают некоторую энергию, задающуюся как в (10). Понятно, что распределение этого магнитных газа стрелок будет соответствовать распределению Больцмана. Величина количества атомов в единице объема, обладающих проекцией спина m_J

$$N(m_J) \sim e^{-\frac{\varepsilon_M}{kT}}$$

$$\varepsilon_M = -\vec{M}\vec{H} = -g\mu H m_J$$

Как определить коэффициент пропорциональности? Нужна **нормировка**:

$$\sum_{m_J=-J}^J N(m_J) = N \Rightarrow \frac{N(m_J)}{N} = \frac{\exp(\frac{\mu g H}{kT} m_J)}{\sum_{m_J=-J}^J \exp(\frac{\mu g H}{kT} m_J)}$$

N — полное число атомов в единице объема.

При $T \rightarrow 0$ все электроны окажутся в состоянии с наимизшей энергией: $N_{m_J=J} = N, N_{m_J \neq J} = 0$.

При $T \rightarrow \infty$ будет находиться одинаковое количество электронов во всех состояниях: $\frac{N(m_J)}{N} = \frac{1}{2J+1}$.

Зная количество электронов в каждом состоянии с каждым из m_J , попробуем посчитать энергию такого газа электронов:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= -N\mu g H \frac{\sum_{m_J=-J}^J m_J \exp(\frac{\mu g H}{kT} m_J)}{\sum_{m_J=-J}^J \exp(\frac{\mu g H}{kT} m_J)} \\ \varepsilon &= -\vec{\mathcal{M}} \vec{H} \\ \mathcal{M} &= N g \mu \frac{\sum_{m_J=-J}^J m_J \exp(\frac{\mu g H}{kT} m_J)}{\sum_{m_J=-J}^J \exp(\frac{\mu g H}{kT} m_J)}\end{aligned}\quad (12)$$

берем $\mathcal{M}$, так как N — число атомов в единице объема. В подавляющем большинстве случаев $\mu H \ll kT$, поэтому разложим верхнюю экспоненту до двух членов, нижнюю заменим на единицу:

$$\begin{aligned}\mathcal{M} &= N g \mu \frac{\sum_{m_J=-J}^J m_J (1 + \frac{\mu g H}{kT} m_J)}{2J+1} = N \frac{(\mu g)^2 H}{kT} \frac{1}{2J+1} \sum_{m_J=-J}^J m_J^2 = \\ &= \left| \sum m_J^2 \right| = \frac{1}{3} J(J+1)(2J+1) = N \frac{(\mu g)^2 H}{3kT} J(J+1) H\end{aligned}$$

Получается, что идеальный газ парамагнитных стрелок обладает магнитной восприимчивостью

$$\chi = N \frac{(\mu g)^2}{kT} \frac{J(J+1)}{3}$$

Таким образом, мы получили закон Кюри ($\chi \sim \frac{1}{T}$). По порядку величины $\chi \sim \frac{N\mu^2}{kT}$.

Подведем итог: физическая сущность парамагнетизма в том, что в парамагнетике имеется идеальный газ (здесь мы не учитываем важный факт взаимодействия стрелок друг с другом) магнитных стрелок в магнитном поле, которые упорядочиваются под действием поля и разупорядочиваются под действием температуры. Конкуренция этих двух механизмов и дает нам парамагнетизм.

Простейшая модель диамагнитного атома

Для диамагнетизма ситуация совсем иная: под действием поля в диамагнетиках **возникает** магнитный момент, направленный против действующего м/п. В отсутствие м/п магнитный момент равен нулю, он индуцируется только при появлении поля.

Рассмотрим (сначала плоский) **диамагнитный атом**, в котором имеется два электрона, вращающиеся с одинаковой скоростью v , но в разные стороны. Поскольку электроны вращаются в разные стороны, суммарный механический (и магнитный) равен нулю в отсутствие магнитного поля. Приложим внешнее м/п, как показано на рис. 36. Тогда на каждый из электронов начинает действовать сила Лоренца. На один из электронов она действует так, что увеличивается его сила притяжения к ядру, а у другого сила притяжения к ядру уменьшается. При $H = 0$ уравнения движения электрона

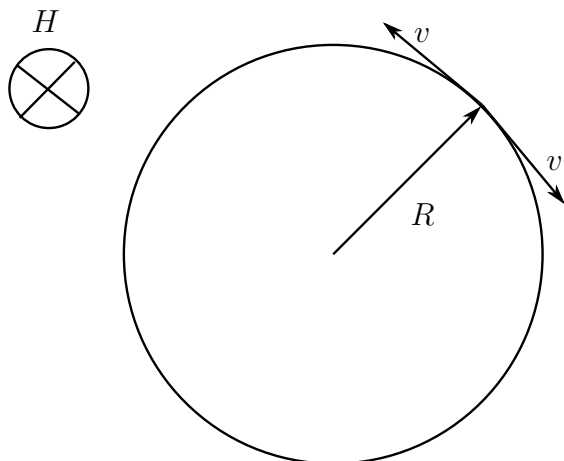


Рис. 43.

$$\frac{mv_0^2}{R} = F_R$$

$H \neq 0$:

$$\frac{mv^2}{R} = F_R - \frac{eHv}{c}$$

Из второго уравнения вычтем первое:

$$\frac{m(v^2 - v_0^2)}{R} = -\frac{eHv}{c}$$

$$v^2 - v_0^2 = (v - v_0)(v + v_0) \approx \Delta v 2v_0$$

Тогда изменение скорости электрона

$$\Delta v = -\frac{eHR}{2mc}$$

Знак Δv окажется одинаковым для обоих электронов: один электрон ускорится, другой замедлится, но при этом знак Δv относительно нулевой скорости будет иметь один и тот же знак.

Изменение скорости электронов, движущихся по орбите R , влечет к появлению дополнительного механического момента количества движения $m\Delta v R$ в магнитном поле. Тогда полный магнитный момент такого атома при честном подсчете будет направлен против поля и равен

$$M_a = 2 \frac{e}{2mc} m \Delta v R = -2 \frac{e^2 R^2}{4mc^2}$$

При переходе в трехмерную ситуацию надо сделать замену $R^2 \rightarrow \frac{2}{3} r^2$ (это связано с равновероятностью направлений):

$$M_a = -\frac{e^2 H}{6mc^2} \sum_{i=1}^z r_i^2 \text{ (если } z \text{ атомов)}$$

Тогда у диамагнетиков (N атомов в единице объема, каждый из которых дает момент M_a)

$$\chi_{\text{диа}} = -\frac{e^2 N}{6mc^2} \sum_{i=1}^z r_i^2$$

— не зависит от температуры. Диамагнитная восприимчивость должна существовать у **всех** атомов, даже у диамагнитных. Почему мы тогда видим парамагнетики и диамагнетики? На самом деле полная восприимчивость атома складывается из его парамагнитной и диамагнитной восприимчивостей:

$$\chi = \chi_{\text{диа}} + \chi_{\text{пара}}$$

При $\chi_{\text{пара}} = 0$ магнитный момент генерируется магнитным полем и направлен против него (т. к. $\chi_{\text{диа}} < 0$). Если $\chi_{\text{пара}} \neq 0$, то появляется конкуренция двух механизмов. Оценим отношение

$$\frac{\chi_{\text{диа}}}{\chi_{\text{пара}}} \sim \frac{e^2 a^2 kT}{mc^2 \mu^2} = \frac{kT m a^2}{\hbar^2}$$

$$\frac{\hbar^2}{m a^2} = \varepsilon_a = R_y \sim 1 \text{ эВ} \sim 10^4 K \text{ — энергия связи электрона в атоме. } \ll kT \sim 300 K$$

Поэтому $|\chi_{\text{диа}}| \ll \chi_{\text{пара}}$ даже при относительно высоких температурах.

Парамагнетизм и диамагнетизм в металлах

Вспомним про металлы — в них есть свободные электроны, у которых есть собственный момент количества движения (спин). Казалось бы, что все металлы должны быть сильными парамагнетиками, но это не так, потому что магнитный момент газа свободных электронов не такой большой, как предполагалось (в итоге металлы бывают и пара- и диамагнетиками). Дело в том, что электроны в металле подчиняются не статистике Больцмана, а статистике Ферми-Дирака.

На рис. 44 изображена плотность состояний электронов как функция энергии (энергия отсчитывается от дна зоны). Все состояния с энергией меньше энергии Ферми оказываются заполненными, а состояния с энергией больше энергии Ферми — пустыми. В **отсутствии магнитного поля** состояние с каждым k вырождено по спину (у электронов со спином вверх и со спином вниз одинаковая энергия). Раз энергия одинаковая, то спины будут друг друга компенсировать и в отсутствие внешнего м/п полный магнитный момент системы равен нулю.

Введем магнитное поле. Окажется, что энергия электронов со спином по полю будет равна

$$\varepsilon_{\uparrow} = \frac{p^2}{2m} - \mu H$$

Таким же образом получим и энергию электрона со спином против поля:

$$\varepsilon_{\downarrow} = \frac{p^2}{2m} + \mu H$$

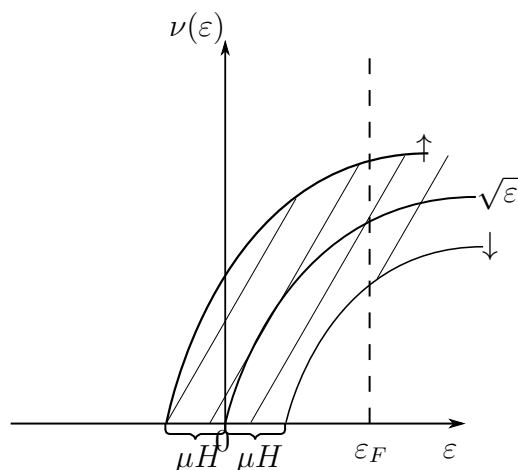


Рис. 44.

Полное количество электронов, которое суть есть площадь под кривой на рис. 44, оказывается разным для отличающихся направлением спинов. Закрашенная полоса между кривыми даст нескомпенсированный магнитный момент. Прикинем величину магнитного момента единицы объема вещества:

$$\mathcal{M}_e = \mu(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}); \mu H \ll \varepsilon_F$$

$$\mathcal{M}_e = \mu^2 \left(\frac{dN_e}{d\varepsilon} \right) \Big|_{H=0, \varepsilon=\varepsilon_F} H$$

При подстановке трехмерной плотности состояний получим, что парамагнитная восприимчивость газа свободных электронов (**восприимчивость Паули**)

$$\chi_{\text{п}} = \frac{3\mu^2 N_e}{2 \varepsilon_F}$$

Вспомним, что магнитная восприимчивость парамагнетика по порядку величины $\chi_{\text{пара}} \sim \frac{\mu^2 N}{kT}$. В металлах $\varepsilon_F \gg kT$. Это значит, что парамагнитная восприимчивость Паули есть, но она будет гораздо меньше парамагнитной восприимчивости в ситуации, когда она определяется локализованными электронами, подчиняющимися статистике Больцмана. По порядку величины $\chi_{\text{п}} \sim \chi_{\text{диа}}$.

Парамагнетизм при низкой температуре

При понижении температуры в газе магнитных стрелок все более значимым становится эффект взаимодействия стрелок друг с другом. Откуда вообще берется взаимодействие газа магнитных стрелок? Допустим, что у нас есть два магнитных диполя с магнитными моментами $\vec{M}_1$ и $\vec{M}_2$. Они взаимодействуют с энергией

$$U_M = \frac{(\vec{M}_1, \vec{M}_2) - 3(\vec{M}_1, \vec{n}_{12})(\vec{M}_2, \vec{n}_{12})}{R_{12}^3},$$

где R_{12} — расстояние между магнитными моментами $\vec{M}_1$ и $\vec{M}_2$, $\vec{n}_{12}$ — единичный вектор из точки 1 в точку 2 (т. е. $\vec{n}_{12} = \frac{\vec{R}_{12}}{R_{12}}$). Какой будет эта энергия, если эти моменты будут порядка магнетона Бора?

$$U_M \sim \frac{\mu^2}{a^3}$$

Сравним эту энергию с энергией кулоновского взаимодействия электронов:

$$U_K = \frac{e^2}{a}$$

$$\frac{U_M}{U_K} = \frac{\frac{\hbar^2}{a^2 m}}{mc^2} \sim \left(\frac{v}{c}\right)^2$$

По порядку величины $\frac{\hbar^2}{a^2 m}$ — энергия электрона в атоме, а энергия электрона в атоме — кинетическая энергия электрона: $\varepsilon_a \sim mv^2$. Скорость электрона в атоме ниже скорости света на 2 порядка, значит, $\frac{v}{c} \sim 10^{-4}$. Если мы посчитаем эту величину более честно, то, подставив соотношение $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$ (размер атома водорода), получим

$$\frac{U_M}{U_K} = \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \approx \left(\frac{1}{137}\right)^2$$

Итак, энергия взаимодействия магнитных моментов сильно меньше, чем кулоновское взаимодействие электронов. Можем ли мы ей пренебречь?

Возникают несколько странных явлений, не укладывающихся в рамки данных выше объяснений. Одно из этих явлений называется **правило Хунда**: если мы начнем заполнять незаполненные атомные оболочки, то оболочка будет заполняться таким образом, что сначала все спины электронов оказываются сонаправленными, а уже потом начнется заполнение электронами с другой направленностью спина. Существует пример большого количества двухатомных газов (например, молекулярный водород): в таких газах всегда в соседних атомах спины электрона направлены противоположно друг другу. Для того, чтобы они стали сонаправленными, нужно приложить большую энергию (значительно превышает U_M и по порядку величины сравнима с U_K), чтобы молекула стала парамагнитной.

В чем природа этих явлений? Ясно, что она не связана с простым взаимодействием магнитных моментов. В квантовой механике два электрона являются неразличимыми. Рассмотрим ВФ, описывающую сразу два электрона:

$$\psi(1, 2)$$

1 — координаты электрона (обычные) и 2 — спиновые (спиновое состояние электрона). Поскольку электроны неразличимы при перестановке электронов местами УШ не должно измениться, значит, ВФ при перестановке может измениться только на некоторый фазовый множитель:

$$\psi(1, 2) = \alpha \psi(2, 1)$$

Переставим частицы два раза и получим

$$\psi(1, 2) = \alpha^2 \psi(2, 1)$$

$$\alpha^2 = 1 \Rightarrow \alpha = \pm 1$$

Для всех частиц с полуцелым спином (**фермионов**) $\alpha = -1$. Для частиц с целым спином (**бозонов**) $\alpha = +1$. Получается, что для электронов верно

$$\psi(1, 2) = -\psi(2, 1)$$

Полная ВФ системы определяется произведением орбитальной ВФ на спиновую. Если полная ВФ нечетная, то и произведение должно быть нечетным. Поэтому нечетной спиновой конфигурации (когда спины направлены в разные стороны) обязана соответствовать четная орбитальная конфигурация, и наоборот. Таким образом, спиновая конфигурация «навязывает» системе разную орбитальную конфигурацию, которая имеет разную энергию.

Лекция 12

Продолжение. Парамагнетики при низких T . Правило Хунда

Если у нас имеется парная ВФ $\psi(1, 2)$, то, вообще говоря, орбитальное движение и спиновые степени свободы электронов достаточно слабо друг с другом связаны, поэтому можно считать, что

$$\psi(1, 2) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)S(\sigma_1, \sigma_2)$$

— полная ВФ равна произведению орбитальной ВФ $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ на спиновую $S(\sigma_1, \sigma_2)$, σ_1, σ_2 — значения спина соответствующего электрона.

Полная ВФ должна быть антисимметричной. Допустим, что у нас спины направлены противоположно друг другу (что соответствует полному спину $S = 0$). При перестановке частиц спиновая ВФ меняет знак, и, следовательно, орбитальная ВФ обязана быть симметричной (обозначим $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \Psi_s$). Наоборот, если спин равен единице (спины электронов направлены в одну сторону), спиновая ВФ не меняет знак при перестановке, и орбитальная ВФ обязана быть антисимметричной (в этом случае обозначим $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \Psi_a$). Таким образом, конкретная спиновая конфигурация «навязывает» системе определенную орбитальную конфигурацию ВФ двух частиц. Вообще говоря, $\Psi_a \Psi_s$ соответствуют разные орбитальные движения (которые дают разные орбитальные ВФ, у которых в общем случае разные энергии $\Psi_a \rightarrow E_a, \Psi_s \rightarrow E_s$). Вспомним скалярное произведение двух квантовых векторов (с точностью до $\hbar$):

$$\vec{L}_1 \vec{L}_2 = \frac{1}{2}(J(J+1) - l_1(l_1+1) - l_2(l_2+1))$$

Пусть у нас взаимодействуют два спина ($l_1 = l_2 = \frac{1}{2}$), а величина J соответствует полному спину S и может быть равна 0 или 1. Тогда с точностью до $\hbar$

$$\vec{S}_1 \vec{S}_2 = \begin{cases} -\frac{3}{4} \Rightarrow S = 0 \rightarrow \text{одно состояние } E_s \\ \frac{1}{4} \Rightarrow S = 1 \rightarrow \text{три проекции } S = 1, \text{ поэтому три состояния } E_a \end{cases} \quad (13)$$

Спиновый Гамильтониан. Обменное взаимодействие.

Обменный интеграл

Составим комбинацию, которая называется **спиновым гамильтонианом** двух частиц:

$$\mathcal{H}_s = \frac{1}{4}(E_s + 3E_a) + (E_a - E_s)\vec{S}_1 \vec{S}_2$$

$$\mathcal{H}_s(S=0) = E_s, \mathcal{H}_s(S=1) = E_a$$

Первое слагаемое в спиновом гамильтониане — усредненная энергия по всем конфигурациям (см. (13)). Тогда

$$\mathcal{H}_s = \bar{E} - AS_1\vec{S}_2$$

Величина $A = E_a - E_s$ называется **обменным интегралом**, а само по себе это взаимодействие электронов называется **обменным**. Если $A > 0$, то наименьшая энергия будет соответствовать симметричной спиновой конфигурации ($S = 1$). Если $A < 0$, то, наоборот, наименьшая энергия будет соответствовать антисимметричной спиновой конфигурации ($S = 0$).

Таким образом, правило Хунда и направление спинов в молекуле водорода связаны с обменным взаимодействием, величина которого гораздо больше, чем величина чисто силового магнитного взаимодействия и по порядку величины сравнимо с энергией кулоновского взаимодействия. Свойства обменного взаимодействия:

- 1) изотропно — не зависит от направления, в отличие от энергии диполь-дипольного взаимодействия;
- 2) величина A экспоненциально спадает, когда мы раздвигаем два электрона (энергия обменного взаимодействия стоит учитывать только для ближайших соседей);
- 3) в случаях, когда два электрона принадлежат одному и тому же атому, чаще всего реализуется ситуация с $A > 0$ — отсюда получаем правило Хунда. Если эти два электрона относятся к разным атомам (например, молекула водорода), то чаще всего в основном состоянии $A < 0$.

Ферромагнетизм. Закон Кюри-Вейсса

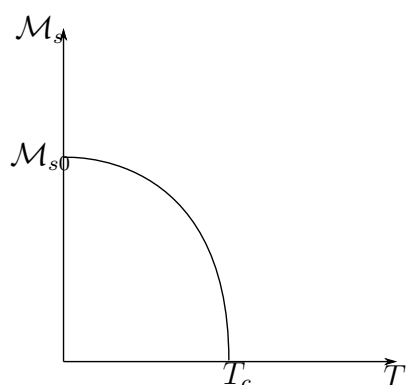


Рис. 45.

Именно обменное взаимодействие определяет некоторые важные вещи, происходящие с парамагнетиками при низкой температуре (например, **ферромагнетизм**). **Ферромагнетизм** — способность вещества самопроизвольно намагничиваться при понижении температуре ниже какой-то определенной. Феноменологически это выглядит как на рис. 45 — при охлаждении ферромагнетика (например, железа) по понижении температуры ниже критической (T_c) возникает спонтанный магнитный момент, увеличивающийся по мере понижения температуры. Величины T_c и M_{s0} различные у разных веществ. От чего они зависят?

Спонтанное возникновение магнитного момента связано с взаимодействием соседних магнитных моментов. Если мы захотим построить теорию такого состояния, где взаимодействует большое количество частиц, то выяснится, что такую точную теорию построить невозможно. Были придуманы разные приближенные модели, позволяющие с помощью некоторых допущений решить задачу. Такое приближение называется **методом самосогласованного поля**. В применении к ферромагнетикам он называется **методом Кюри-Вейсса**. Газ магнитных моментов упорядочивается не только внешним магнитным моментом, но и суммарным действием магнитных моментов вокруг данного момента (на данный момент действует полное поле, равное сумме внешнего поля и эффективного поля, обусловленного окружающими моментами).

Для простоты будем считать что у нас чисто спиновая ситуация, т. е.

$$J = \frac{1}{2}, g = 2 \rightarrow m_J = \pm \frac{1}{2} \quad (14)$$

Считаем, что каждый отдельный магнитный момент упорядочивается в некотором эффективном поле

$$\vec{H}_{\text{эфф}} = \vec{H} + \alpha \vec{M},$$

где $\vec{M}$ — магнитный момент всего газа магнитных стрелок, $\vec{H}$ — внешнее поле. Феноменологический коэффициент α учитывает и то, что магнитные стрелки создают поле, и то, что они взаимодействуют друг с другом.

Ранее, в (12), мы получали формулу для полного магнитного момента газа магнитных стрелок, когда они не взаимодействуют (путем замены $H \rightarrow H_{\text{эфф}}$ учтем это взаимодействие):

$$\mathcal{M} = N g \mu \frac{\sum_{m_J=-J}^J m_J \exp(\frac{\mu g H_{\text{эфф}}}{kT} m_J)}{\sum_{m_J=-J}^J \exp(\frac{\mu g H_{\text{эфф}}}{kT} m_J)}$$

В силу (14) получим

$$\mathcal{M} = 2N\mu \frac{\frac{1}{2}(\exp(\frac{\mu(H+\alpha\mathcal{M})}{kT}) - \exp(-\frac{\mu(H+\alpha\mathcal{M})}{kT}))}{\exp(\frac{\mu(H+\alpha\mathcal{M})}{kT}) + \exp(-\frac{\mu(H+\alpha\mathcal{M})}{kT})} \equiv N\mu \tanh\left(\frac{\mu(H + \alpha\mathcal{M})}{kT}\right)$$

Аналитически полученное уравнение не решается. Попробуем решить его графически. Будет ли спонтанная намагниченность $\mathcal{M}_s$, когда $H \rightarrow 0$?

$$\mathcal{M}_s = N\mu \tanh\left(\frac{\alpha\mu\mathcal{M}_s}{kT}\right)$$

Введем обозначения

$$x = \frac{\alpha\mu\mathcal{M}_s}{kT}, b = \frac{kT}{\alpha\mu^2 N}$$

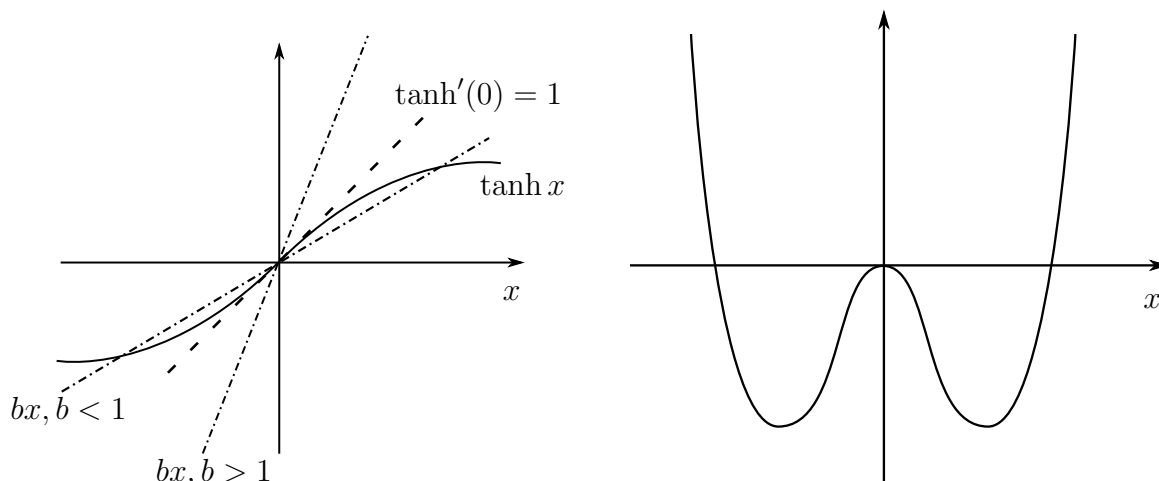


Рис. 46.

Тогда получаем уравнение

$$bx = \tanh x \quad (15)$$

Рассмотрим его решения (по рис. 46, слева):

$$b > 1 \rightarrow \exists! x = 0 \rightarrow \mathcal{M}_s = 0$$

$$b < 1 \rightarrow \exists x \neq 0 \rightarrow \mathcal{M}_s \neq 0$$

Существует критическая температура

$$T_c = \alpha \frac{\mu^2 N}{k}.$$

При $T > T_c$ есть единственное решение с нулевой спонтанной намагниченностью. При $T < T_c$ имеется три решения — два решения со спонтанной намагниченностью противоположного знака и неустойчивое решение (полная энергия состояния как функция x (рис. 46, справа) имеет экстремум в $x = 0$ — любая флуктуация приведет к появлению спонтанной намагниченности того или иного знака).

Рассмотрим ситуацию $T \lesssim T_c$ (T меньше, но близка к T_c):

$$\tanh x \approx x - \frac{1}{3}x^3$$

$$bx = x - \frac{1}{3}x^3$$

$$|x| = \sqrt{3(1-b)}$$

$$\frac{\alpha\mu\mathcal{M}_s}{kT} = \sqrt{3\left(1 - \frac{kT}{\alpha\mu^2N}\right)}$$

$$\mathcal{M}_s \approx \frac{kT_c}{\alpha\mu} \sqrt{3\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)} = N\mu \sqrt{3\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)}$$

Что произойдет при $T \ll T_c$?

$$x \gg 1, \tanh x \approx 1 - 2e^{-2x}$$

$$bx = 1 - 2e^{-2x}$$

$$\frac{kT}{\alpha\mu^2N} \frac{\alpha\mu\mathcal{M}_s}{kT} = 1 - 2e^{-\frac{2T_c}{T}}$$

$$\mathcal{M}_s = N\mu(1 - 2e^{-\frac{2T_c}{T}})$$

Получается, что при низких температурах спонтанная намагниченность

$$\mathcal{M}_s \approx N\mu,$$

где μ — магнитный момент одного электрона, N — число магнитных моментов в единице объема. Таким образом, при низких температурах обменное взаимодействие приводит к тому, что все спины оказываются направленными параллельно друг другу.

В итоге получаем зависимость с рис. 45.

Что будет при температуре немного выше критической? Рассмотрим ситуацию $H \neq 0, T > T_c$:

$$kT \gg \mu(H + \alpha\mathcal{M}) \supset$$

$$\tanh\left(\frac{\mu(H + \alpha\mathcal{M})}{kT}\right) \approx \frac{\mu(H + \alpha\mathcal{M})}{kT}$$

Подставим все в уравнение (15):

$$\mathcal{M} = \frac{N\mu^2(H + \alpha\mathcal{M})}{kT}$$

$$\mathcal{M}\left(1 - \frac{N\mu^2\alpha}{kT}\right) = \frac{N\mu^2H}{kT}$$

$$\mathcal{M}\left(1 - \frac{T_c}{T}\right) = \frac{N\mu^2H}{kT}$$

$$\mathcal{M} = \frac{N\mu^2H}{k(T - T_c)}$$

По определению $\mathcal{M} = \chi H$. Сравним это выражение с полученным выше:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{k(T - T_c)}$$

— получили закон **Кюри-Вейсса** : $\chi_{\text{пар}} \sim \frac{1}{T-T_c}$.

Резюмируем: строя модель парамагнетиков при низких температурах мы учитываем взаимодействие магнитных моментов не только с внешним полем, но и друг с другом («реальный» газ магнитных стрелок). При высоких температурах модель «идеального» газа магнитных стрелок (без взаимодействия магнитных моментов друг на друга) работает хорошо.

Интуитивно понятно, что феноменологический коэффициент α должен быть связан с обменным взаимодействием. Приведем без вывода некоторые простые случаи:

$$\alpha = \frac{z}{4} \frac{A}{\mu^2 N},$$

где z — количество ближайших атомов к данному (~ 1), A — энергия обменного взаимодействия, N — количество атомов в единице объема ($\mu^2 N \sim \frac{\mu^2}{a^3}$, a — размер атома). Тогда окажется, что отношение $\frac{A}{\mu^2 N}$ и есть отношение энергии обменного взаимодействия к энергии магнитного диполь-дипольного взаимодействия. В таком случае

$$\alpha = \frac{z}{4} \frac{A}{\mu^2 N} \gg 1$$

T_c для железа **значительно больше** комнатной температуры.

Размагничивание. Магнитные домены

Допустим, что у нас есть обычные железные гвозди. Если их приложить друг к другу, то они не притягиваются. Почему? Ведь они же ферромагнетики (все моменты выстроены параллельно). Также постоянные магниты со временем имеют тенденцию к размагничиванию. Казалось бы, что наименьшей энергии соответствует та ситуация, когда все магнитные моменты элементарных магнетиков в материале были выстроены параллельно, но этого не происходит. Почему?

Рассмотрим бесконечную плоскость из ферромагнитного элемента при $T < T_c$. В таком состоянии минимизируется энергия взаимодействия между отдельными магнитными моментами. С другой стороны, существует еще внешнее магнитное поле, порождаемое магнитными моментами. В случае бесконечной плоскости энергия этого поля оказывается очень большой.

Тогда происходит следующее — разбиение магнитных моментов на домены, в которых направления момента не сонаправлены, а направлены в разных стороны, так что в среднем магнитное поле замыкается близко к поверхности и энергия внешнего м/п оказывается близкой к нулю. Чем определяется размер домена? Казалось бы, что задача минимизации энергии м/п легко решается переворотом электронов так, чтобы у соседей спины были направлены в разные стороны — тогда м/п замкнется в рамках двух соседних атомов. Но в таком случае помешает энергия обменного взаимодействия. Итак, происходит разбиение вещества на домены, характерный размер

которых достаточно велик для минимизации полной энергии (обменная + внешнее поле), внутри каждого домена чистый ферромагнетизм (все спины упорядочены), но вблизи доменных границ происходит поворот этого спина по направлению к другому домену. Такая перестройка может происходить достаточно медленно при низких температурах. При температурах, близких к критической, размагничивание происходит быстро.

Магноны — спиновые волны

Предположим, что у нас имеется система из N магнитных моментов, находящихся при низкой температуре с ферромагнитным взаимодействием. Тогда все их спины направлены в одну сторону, и полный спин равен NS . Допустим, что мы хотим дать возбуждение системе — перевернуть один спин (чтобы осуществить состояние $(N-1)S$), но это сделать нам запрещает квантовая механика, поскольку у нас взаимодействующие спины, каждый конкретный спин не имеет определенного значения (не знаем какой перевернется), и мы имеем дело только с определенной проекцией полного спина. Как же нам рассмотреть эту систему?

Оказывается, что такое возбуждение можно рассмотреть как постепенный поворот спина от одного атома к другому (как некую спиновую волну). Эта волна обладает всеми необходимыми свойствами квазичастиц. В частности, она обладает $\vec{k}, \vec{p} = \hbar\vec{k}$. Такая спиновая волна называется **магноном**. Она обладает целым спином (бозон). Можно показать, что закон дисперсии будет схож с законом дисперсии для электронов, и что для этой волны отсутствует щель между основным и возбужденными состояниями.

Антиферромагнетизм

До сих пор мы рассматривали ситуацию, когда обменный интеграл $A > 0$. Мы говорили, что возможны случаи, когда $A < 0$, т. е. энергетически выгодным становится антипараллельное расположение спинов. Все наши рассуждения, которые мы делали раньше (относительно магнитного момента, закона Кюри-Вейсса), справедливы и в данном сценарии, но в нем не будет спонтанной намагниченности.

Такая ситуация называется **антиферромагнетизмом**. Как понять, что у нас действительно образуется решетка из антипараллельных спинов (как бы удваивается период решетки)? Для этого используются нейтроны, способные проникать глубоко в вещество (и почувствовать много периодов) и обладающие собственным магнитным моментом, который может взаимодействовать со структурой вещества. С помощью такого инструментария удалось доказать, что в антиферромагнетиках при $T < T_c$ (**критическая температура Нейля**) происходит такой переход от парамагнитного состояния к антиферромагнитному.

Как будет выглядеть температурная зависимость магнитной восприимчивости какого-нибудь антиферромагнетика? Все будет зависеть от того, направлено ли

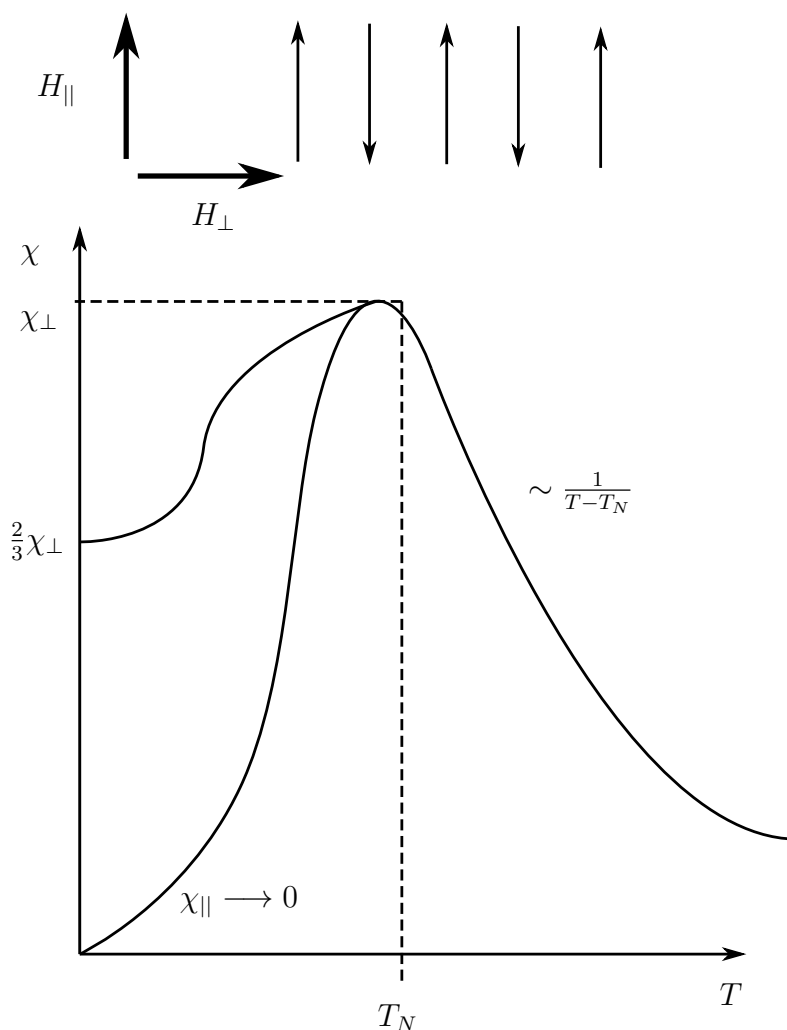


Рис. 47.

внешнее поле параллельно спинам или перпендикулярно (см. рис. 47). Если мы возьмем поликристалл, в котором есть всякие направления — и вдоль, и поперек поля, то в таком случае $\xi = \frac{2}{3}\xi_{\perp}$, так как продольное направление одно, а перпендикулярных два и они равновероятны.

Сверхпроводимость (начало)

Камерилинг-Оннес в начале XX с помощью опытов с жидким гелием обнаружил, что для подавляющего большинства металлов температурная зависимость сопротивления выглядит как на рис. 48.

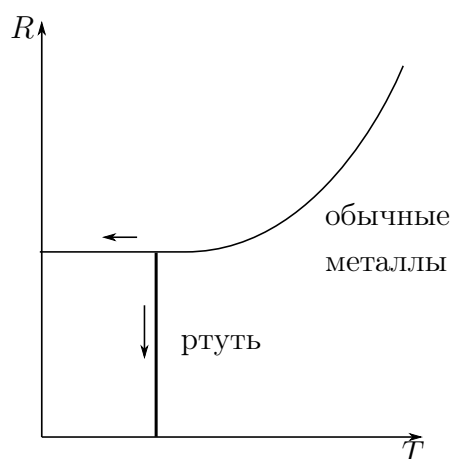


Рис. 48.

Когда он проделал те же самые измерения с ртутью, которая является жидкостью при комнатной температуре. Вплоть до некоторой определенной температуры (около 4.5 К) это был совершенно обычный металл. При температуре ниже 4.5 К сопротивление обратилось в нуль (как минимум меньше на 20 порядков обычного сопротивления). Скоро выяснилось, что многие материалы (свинец, олово, алюминий) обладают свойством сверхпроводимости. Так началась гонка за повышение температуры сверхпроводимости. Довольно быстро температура была доведена до 23 К (начало 70-х), но потом наблюдался период застоя. В 1986 году было открыто

явление высокотемпературной сверхпроводимости для некоторых керамик на основе оксидов меди. Температура достигла 36 К и очень скоро поднялась выше 80 К. Рекорд был поставлен в 90-х материалами на основе ртути — для них температура сверхпроводимости 135 К, а под действием давления она повышалась до 165 К. Несколько лет назад было открыто явление сверхпроводимости при 201 К в H_2S под давлением, превышающим 1 Мбар.

Лекция 13

Продолжение. Сверхпроводимость

Какие еще есть характерные феноменологические свойства сверхпроводников помимо обращения сопротивления в нуль?

Помимо того, что их сопротивление обращается в нуль, они ведут себя как **идеальные диамагнетики** (индуцируется такой собственный магнитный момент, направленный против действующего магнитного поля, что магнитная индукция внутри идеального диамагнетика равна нулю — полная компенсация внешнего поля).

Сверхпроводимость разрушается сильным внешним магнитным полем.

Поскольку в сверхпроводниках сопротивление равно нулю, постоянный ток протекает через них без диссипации. Это приводит к тому, что у поверхности сверхпроводника, по которому течет ток, создается магнитное поле. Когда оно превышает критическое поле, необходимое для разрушения сверхпроводимости, сверхпроводимость также исчезает — помимо сильных м/п существуют **критические токи**.

В ряде экспериментов сверхпроводник ведет себя не как металл, а скорее как плохой полупроводник или даже изолятор. В металлах имеется энергия Ферми и она расположена внутри одной из разрешенных зон. Поэтому единичные электроны могут принять энергию от внешнего поля и перейти с состояния на уровне Ферми в незанятое состояние выше энергии Ферми. В сверхпроводниках для одноэлектронных возбуждений в спектре сверхпроводника имеется щель на уровне Ферми, отделяющая занятые состояния от свободных. Таким образом, сверхпроводник в некоторых экспериментах ведет себя как полупроводник с заполненной валентной зоной и пустой зоной проводимости.

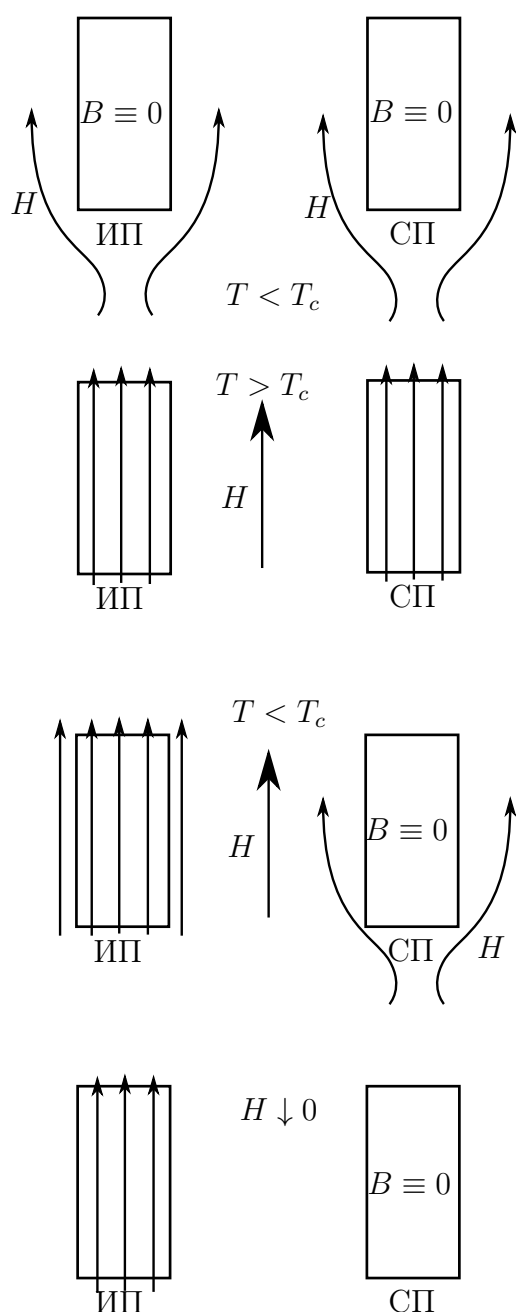
Примером такого эксперимента может служить прохождение или отражение излучения через сверхпроводник. В металлах это излучение полностью поглощается или отражается, а в сверхпроводниках это не так из-за щели между занятыми и незанятыми состояниями.

Существует закон **Видемана-Франца**, говорящий о том, что, чем выше в металле электропроводность, тем выше его теплопроводность. Казалось бы, что в таком случае теплопроводность сверхпроводника должна быть гигантской. Оказывается это не так. Теплопроводность сверхпроводников примерно такая же, как у некоторых плохих металлов или полупроводников с малой шириной запрещенной зоны.

Таким образом, классическая теория металлов, в которой протекание тока связано с возбуждением единичных электронов, неприменима к сверхпроводникам.

Сверхпроводник и идеальный проводник. Эффект Мейсснера

Понятие сверхпроводника **не тождественно** понятию идеального проводника. Чтобы убедиться в этом, проведем мысленный эксперимент. Предположим, что у нас имеется два куска материала при понижении температуры до $T < T_c$, один из которых становится идеальным проводником, а второй — сверхпроводником. Каким образом можно экспериментально их различить?



По сопротивлению не получится, попробуем по **эффекту Мейсснера**: вводим магнитное поле. Для сверхпроводника при $T < T_c$ м/п не будет входить в СП, а будет его огибать, поскольку сверхпроводник в такой ситуации действует как идеальный диэлектрик. Для идеального проводника в таких же условиях м/п также не будет входить в него, потому что по закону Фарадея при введении м/п изменяется поток через сечение ИП, а, значит, возникает ЭДС индукции, приводящая к появлению тока, создающего поле, направленное против внешнего. Поскольку проводник идеальный, можно показать, что это поле будет полностью компенсировать внешнее.

Вспомним, что у нас есть возможность изменения температуры. Что будет если мы поднимаем температуру выше T_c и приложим внешнее поле? В этом случае м/п уже будет входить в ИП, поскольку при $T > T_c$ он уже не является идеальным (становится слабым диамагнетиком, создающим небольшой магнитный момент). Ровно то же самое произойдет и со сверхпроводником. Пока что все одинаково.

А теперь при включенном магнитном поле попробуем понизить температуру до $T < T_c$. В сверхпроводнике поле бу-

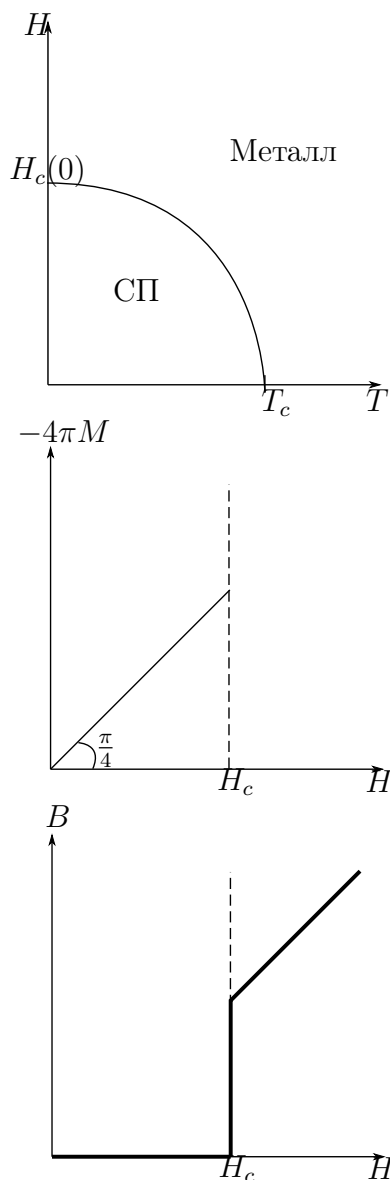
Рис. 49.

дет вытолкнуто из его объема. Поток через идеальный проводник уже был при высокой температуре и он не изменился $\rightarrow$ ЭДС индукции не возникло, следовательно, поле и внутри, и снаружи ИП не будет равно нулю.

Теперь понизим магнитное поле до нуля. В СП поле останется равным нулю. В ИП засчет того, что мы меняем поток через него, выводя поле до нуля, будут возникать вихревые токи, поддерживающие поток, который там был. Фактически такой ИП станет магнитом.

Таким образом, явления сверхпроводимости не сводится к идеальной проводимости.

Сверхпроводники 1-го и 2-го рода



Рассмотрим магнитные свойства сверхпроводников. Опустим температуру до $T < T_c$ и посмотрим, что будет с нашим СП при введении м/п.

Если $H = 0$, то существует критическая температура, ниже которой наблюдается сверхпроводимость, а выше — нормальный металл. Введем некоторое отличное от нуля магнитное поле.

Рассмотрим **сверхпроводники I рода** (все еще при фиксированной температуре $T < T_c$). Температура сверхпроводящего перехода понижается при введении м/п (рис. 50, сверху). Также существует критическое м/п $H_c(0)$, соответствующее нулевой температуре. Магнитный момент, создаваемый СП, зависит от м/п так, как показано на рис. 50 посередине. До тех пор, пока $H < H_c$, создаваемый магнитный момент будет полностью компенсировать внешнее поле, причем так, что

$$B = H + 4\pi M = 0$$

Зависимость индукции магнитного поля внутри СП от напряженности внешнего поля приведена снизу на рис. 50. Именно сверхпроводники, для которых существует магнитное критическое поле, и у которых сверхпроводимость разрушается сразу во всем объеме проводника при увеличении м/п, называются **сверхпроводниками I рода**. Большинство элементарных (состоящих из одного элемента) СП — СП I рода.

Рис. 50.

У сверхпроводников II рода существует два критических поля H_{c1} и H_{c2} . При $H < H_{c1}$ СП с точки зрения магнитных свойств ведет себя как СП I рода. Если $H > H_{c2}$, то сверхпроводимость полностью разрушена. В промежутке между H_{c1} и H_{c2} наблюдается не единомоментное разрушение сверхпроводимости во всем объеме сверхпроводника, а постепенное проникновение нормальной фазы в объем СП. Критическая температура будет одинаковой для H_{c1} и H_{c2} . Графики всех величин можно увидеть на рис. 7.

Вихри Абрикосова

Каким образом происходит проникновение м/п в объем сверхпроводника? Ответ предложил А.А. Абрикосов. Он показал, что м/п проникает в СП II рода в виде вихрей м/п, несущих квант магнитного потока. Пусть магнитное поле направлено перпендикулярно рисунку. Нормальная фаза проникает в виде квантов магнитного потока, а СП-фаза — в виде вихрей (магнитно-силовых линий, пронизывающих проводник и несущих квант магнитного потока) м/п вокруг квантов магнитного потока. От этого м/п (вихрей Абрикосова) остальная часть СП экранируется токами, возникающими внутри него. Проникновение поля внутрь СП происходит с помощью увеличения концентрации вихрей Абрикосова. При увеличении м/п увеличивается концентрация вихрей и потом в какой-то момент области вихрей перекрываются и сверхпроводимость исчезает полностью.

Теплоемкость сверхпроводника

Теплоемкость нормальных металлов $c = AT + BT^3$. Рассмотрим металл, становящийся СП при низкой температуре — алюминий ($T_c \sim 1K$). Алюминий является СП I рода, значит, что при введении поля $H > H_c$ сверхпроводимость разрушается во всем объеме и тогда теплоемкость алюминия в магнитном поле будет соответствовать закону $c = AT + BT^3$ (рис. 52).

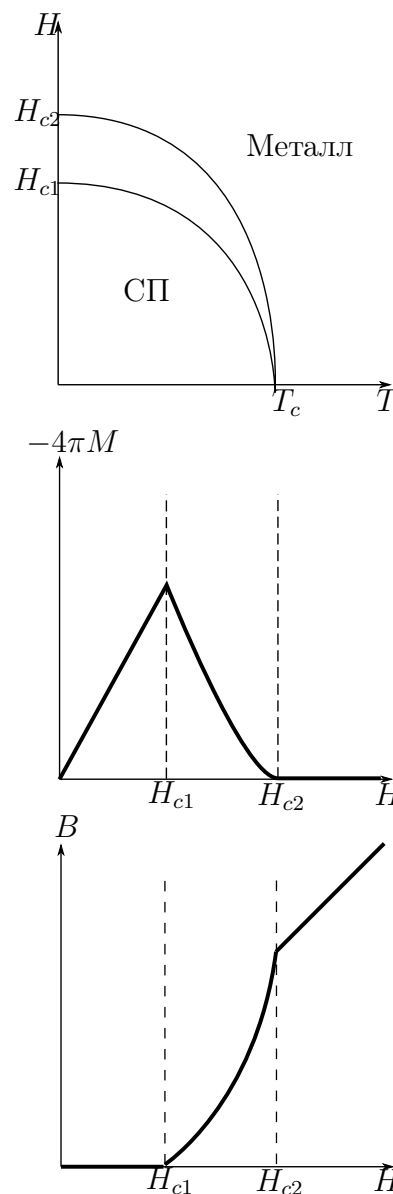


Рис. 51.

Что будет, если мы выведем магнитное поле? Тогда теплоемкость очень сильно возрастает вблизи критической температуры, а ниже ее — резко падает, причем экспоненциально быстро. Таким образом вся электронная часть теплоемкости «убивается» при понижении температуры. Это свойство больше характерно не для металлов, а для полупроводников, у которых есть некоторая щель между занятыми и пустыми состояниями.

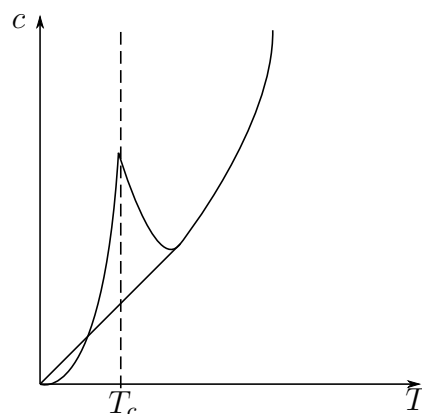


Рис. 52.

Туннельный эффект

Другим примером проявления такой сверхпроводящей щели являются т. н. **туннельные эксперименты**. Представим контакт нормального металла N , тонкого слоя изолятора I и СП S (рис. 53, сверху).

Будем рассматривать низкие температуры (при которых СП становится СП, но при этом возможно туннелирование из металла в СП и обратно, поскольку слой изолятора тонкий). На рис. 53 изображены энергетическая диаграмма (в середине) и ВАХ (внизу) этого перехода. При напряжениях $|U| < \frac{\Delta}{e}$ энергия Ферми лежит напротив щели в одноэлектронном спектре. Это означает, что электроны не могут туннелировать из металла в сверхпроводник и из сверхпроводника в металл. Для начала туннелирования необходимо приложение внешнего поля для смещения энергии Ферми и хим. потенциала в металле и СП. Когда энергия Ферми понизится до валентной зоны или повысится до зоны проводимости, пойдет ток. По положению колена напряжения на ВАХ можно определить ширину энергетической щели.

Теперь рассмотрим случай $T \neq 0$. Ширина энергетической щели уменьшается с увеличением температуры и обращается в нуль при $T = T_c$. Со стороны металла Ферми-ступенька размывается, из-за чего появляется ток. Ступеньки ВАХ тоже размываются с повышением температуры и превращаются в обычный закон Ома по достижении $T = T_c$.

Ширина энергетической щели для обычных элементарных СП колеблется в пределах $0.0001 \sim 0.001$ эВ.

Двухжидкостная модель сверхпроводника

1930-е годы, братья Лондоны: будем считать, что СП состоит из двух жидкостей — **сверхпроводящей** и **нормальной**, которые сосуществуют в проводнике. Пусть при $T > T_c$ концентрация электронов n . Тогда при $T < T_c$ полная концентрация $n = n_s + n_n$. В случае $T \rightarrow 0$, $n_s \rightarrow n$, а в случае $T \rightarrow T_c$ снизу, $n_n \rightarrow n$.

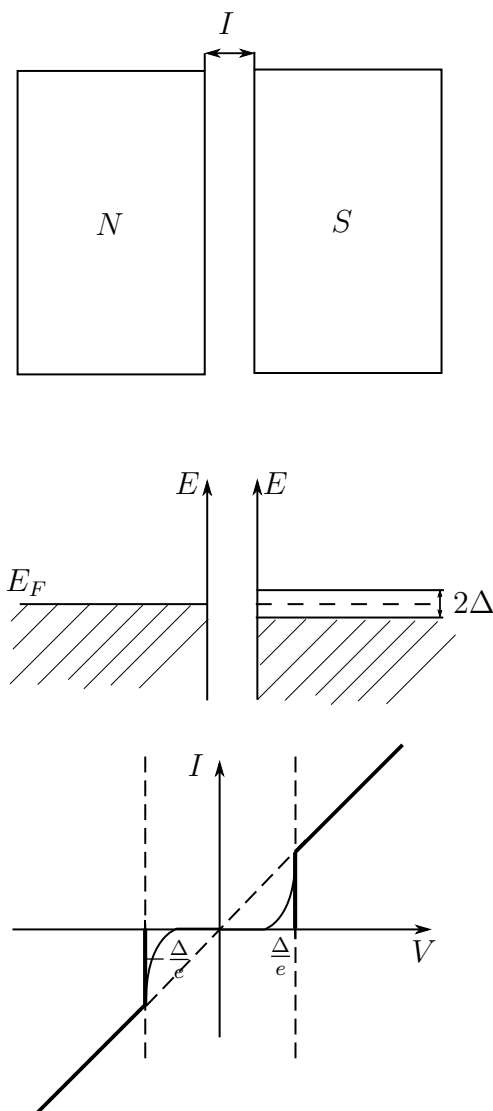


Рис. 53.

Если мы создадим внутри сверхпроводника некоторое электрическое поле, как будут двигаться сверхпроводящие электроны? Так как сопротивление равно нулю, нормальные электроны будут шунтироваться сверхпроводящими — вся проводимость будет определяться сверхпроводящими электронами. Тогда средняя скорость СП-электронов будет определяться

$$m \frac{d\vec{v}_s}{dt} = -e\vec{E}$$

$$\vec{j} = -e\vec{v}_s n_s$$

$$\frac{d\vec{j}}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \vec{E}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

Исключая $\vec{E}$ из двух последних выражений, получим

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} (\nabla \times \vec{j} + \frac{n_s e^2}{mc} \vec{B}) = 0 \\ \nabla \times \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} \end{cases}$$

Первое из последних двух уравнений справедливо и для постоянных (не меняющихся во времени) $\vec{B}$ и $\vec{j}$ — **уравнение идеального проводника**.

$$\nabla \times \vec{j} + \frac{n_s e^2}{mc} \vec{B} = const$$

Братья Лондоны предложили, что

$$const \equiv 0.$$

Можно получить уравнения для распределения магнитного поля внутри такого сверхпроводника:

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \vec{B}$$

Ровно такое же выражение окажется и у $\vec{j}$. Решением этого уравнения в одномерном случае

$$B(x) = B(0) \exp(-\frac{x}{\Lambda})$$

$$\Lambda = \left(\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \sim (10^2 - 10^3) \text{ ангстрем}$$

Теория Бардина-Купера-Шриффера. Электронные пары

Микроскопическая теория сверхпроводимости была разработана Бардином-Купером-Шриффером в 1957 году (через 46 лет после открытия самого явления). Исходная идея заключается в том, что в кристалле между двумя электронами, находящимися вблизи энергии Ферми, при определенных обстоятельствах может возникнуть эффективное притяжение. Электроны могут поляризовать кристаллическую решетку, при этом может оказаться, что области поляризации различных электронов перекрывают друг друга. Тогда общая поляризация может препятствовать отталкиванию электронов (приводит к эффективному притяжению). Купер предложил рассматривать пары электронов (такая пара уже является бозоном). Бозоны могут находиться все в одном состоянии — конденсате Бозе-Эйнштейна. Шриффер предложил рассматривать единую ВФ для всего проводящего конденсата. Таким образом, сверхпроводимость определяется этими парами электронов. Разброс энергий в куперовской паре:

$$\Delta = \delta(\varepsilon) = \delta\left(\frac{p^2}{2m}\right) = \frac{p_F}{m} \delta p$$

Размер куперовской пары:

$$\xi_0 \sim \frac{\hbar}{\delta p} \sim \frac{\hbar v_F}{\Delta} \sim \frac{1}{k_F} \frac{\varepsilon_F}{\Delta} \sim 10^3 \text{ ангстрем}$$

Размер пары гораздо больше между соседними электронами в металле. Это означает, что свойства пар переплетены в пространстве (внутри ВФ одной пары есть множество ВФ других пар) → можем говорить только о ВФ всего электронного конденсата.

Эффект Джозефсона. Квант магнитного потока

Если мы рассмотрим сверхпроводящее кольцо, то выясним, что внутри такого кольца сверхпроводящий поток существовать может. Магнитный поток внутри кольца должен быть равен целому количеству квантов магнитного потока (**флюксонов**):

$$\Phi_0 = \frac{hc}{2e}$$

— магнитный поток квантуется. Предположим, что мы разрезали кольцо, и в разрезе оказался изолятор, такой, что ВФ сверхпроводящего конденсата слева от изолятора чувствует хвосты ВФ конденсата справа. В такой ситуации получается слабая сверхпроводимость. Приложим магнитное поле перпендикулярно кольцу. Окажется, что оно сможет проникать внутрь кольца, и ток в нем окажется

$$I = I_0 \frac{\sin \frac{\Phi}{\Phi_0}}{\frac{\Phi}{\Phi_0}}$$

Измеряя ток, сможем мерить магнитный поток с точностью, близкой к кванту магнитного потока — **стационарный эффект Джозефсона**. Существует еще **нестационарный эффект Джозефсона**: при приложении напряжения к такому слабому переходу через него пойдет переменный ток с частотой

$$\omega_J = \frac{2eV}{\hbar}$$

Лекция 14

Физика полимеров. Типы полимеров



Рис. 54. Полиэтилен — цепочки мономеров CH_2 , соединенных ковалентной связью

Полимеры — вещества, которые состоят из макромолекул. Для них характерно цепное строение. Число мономеров $N \gg 1$, в синтетических полимерах $N \sim 10^2 - 10^4$. Для ДНК $N \sim 10^{10}$. Почему такая макромолекула не вытягивается в струнку? Она является достаточно запутанным образованием. Длина ковалентных связей почти не изменяется, но углы между ними подвержены вариациям. В итоге полимерным цепям пресущее свойство **гибкости**.

Простейший механизм гибкости — **свободно-сочлененный механизм**. В нем предполагается, что момеры в местах соединений находятся на шарнирах, которые могут случайным образом поворачиваться на любой угол в пространстве, причем длина связи между ними не меняется.

Существует другая модель — т. н. **персистентная модель**. Она предполагает, что само свойство гибкости связано не с наличием шарниров, а распределено вдоль цепочки. Гибкость цепи связана с непрерывным изменением углов.

Физические следствия с использованием этих моделей получатся одинаковыми, но, в силу наглядности, будем использовать свободно-сочлененный механизм.

Наряду с линейными полимерами существует множество других видов полимеров. Некоторые из них приведены на рис. 55.

Агрегатное состояние. Полимерный клубок

Что мы можем сказать о фазовом состоянии полимеров? В газовой фазе вряд ли могут существовать — очень большая энергия нужна для испарения.

Предположим, что у нас имеется некий линейный полимер, который при высокой температуре был запутан в клубок благодаря гибкости. В нормальном теле при понижении температуры происходит смена фаз газ $\rightarrow$ жидкость $\rightarrow$ кристалл. В нашем случае переход в кристалл затруднен. В некоторых областях частично образуется кристаллическое состояние, но оно не может захватить всю полимерную цепь. Полимеры, в которых есть это кристаллическое состояние называют **частично кристаллическим**, а состояние полимерного «клубка» называют **стеклообразным**.

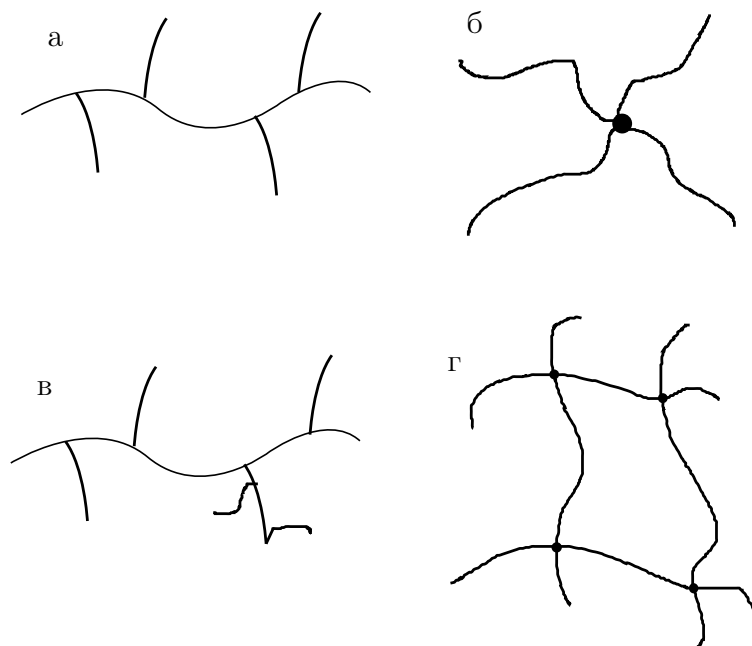


Рис. 55. Различные виды полимеров: а — полимерная гребенка, б — полимерная звезда, в — случайно разветвленные полимеры, г — полимерная сетка (ковалентными связями сшиты между собой в точках пересечения)

Классификация по состоянию полимерных молекул

Полимерные молекулы могут находиться в частично кристаллическом, стеклообразном, **высокоэластичном** и **вязкотяжучем** состояниях. **Высокоэластичное** состояние характерно для полимерных сеток. **Вязкотяжучее** состояние — когда у нас имеются цепи как в полимерных сетках, но они не сшиты ковалентными сшивками.

Пластмассы при формировании находятся в высокоэластичном или вязкотекучем состояниях, а при эксплуатации — либо в частично кристаллическом, либо в стеклообразном.

Рассмотрим механическое напряжение

$$\sigma = \frac{f}{S} = E \frac{\Delta l}{l}$$

$$E \sim 10^{11} - 10^{12} \text{ Па} — \text{сталь}$$

$$E \sim 10^{10} - 10^{11} \text{ Па} — \text{неорг. стекло}$$

$$E \sim 10^9 - 10^{10} \text{ Па} — \text{орг. стекло}$$

$$E \sim 10^8 - 10^9 \text{ Па} — \text{част. крист. состояние}$$

$$E < 10^6 \text{ Па} — \text{резины, полимерные сетки}$$

Идеальный полимерный клубок. Размер клубка

Простейшим объектом физики полимеров является **идеальный полимерный клубок** — макромолекула, в которой отсутствует взаимодействие между звеньями, которые не соседние между собой вдоль цепи. Характерная энергия взаимодействия соседних мономеров порядка энергии ковалентной связи (единицы эВ). Энергия взаимодействия удаленных участков цепи чаще всего определяется водородной связью (десяты́е эВ). Таким образом, идеальный полимерный клубок — хорошая модель для первого приближения.

Проведем аналогию конформации идеального полимерного клубка с траекторией движения броуновской частицы. Среднеквадратичное смещение частицы R , на которое она уйдет за время $t_2 - t_1$:

$$R = l^{\frac{1}{2}}[v(t_2 - t_1)]^{\frac{1}{2}},$$

где l — некоторый параметр, v — скорость броуновской частицы. Проводя аналогию с макромолекулой

$$v(t_2 - t_1) \equiv L$$

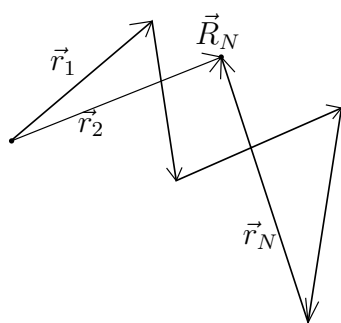
Тогда

$$R = (lL)^{\frac{1}{2}}$$

Относительный размер клубка

$$\frac{R}{L} = \left(\frac{l}{L}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Теперь попробуем понять физический смысл l на модели свободно сочлененного полимерного клубка с N звеньями (рис. 56).



$$\vec{R}_N = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$$

$$\vec{R}_N = \vec{R}_{N-1} + \vec{r}_N$$

$$R_N^2 = R_{N-1}^2 + 2\vec{R}_{N-1}\vec{r}_N + r_N^2 = R_{N-1}^2 + 2R_{N-1}r_N \cos \gamma_N + l^2$$

В этой формуле $\cos \gamma_N$ — угол между $\vec{R}_{N-1}$ и $\vec{r}_N$ (еще допустили, что мономеры одинаковые). Теперь усредним по всем возможным взаимным направлениям $\vec{R}_{N-1}$ и $\vec{r}_N$:

Рис. 56.

$$\langle R_N^2 \rangle = \langle R_{N-1}^2 \rangle + l^2$$

Далее по индукции

$$\langle R_N^2 \rangle = Nl^2 = Ll$$

Отсюда мы получаем уже известный нам результат

$$R = (lL)^{\frac{1}{2}}$$

Какова объемная доля звеньев в таком клубке?

$$R = N^{\frac{1}{2}}l$$

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \sim R^3 \sim N^{\frac{3}{2}}l^3$$

Концентрация звеньев

$$c = \frac{N}{V} = l^{-3}N^{-\frac{1}{2}}$$

Итак, мы получили, что равновесная конформация полимерного клубка похожа на шар, характерный размер которого гораздо меньше характерной длины полимерной цепочки. Можно показать, что вероятность того, что расстояние между началом и концом цепочки будет R определяется так:

$$P_N(R) = Q \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nl^2}\right)$$

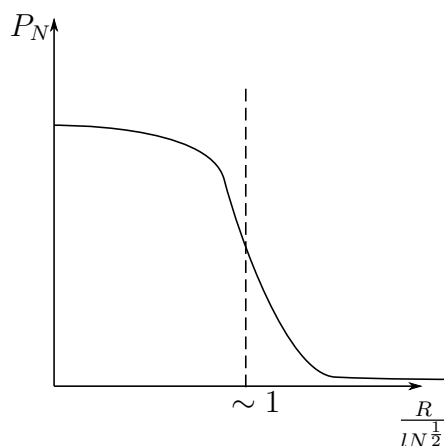


Рис. 57.

Клубок — статистическая система. На рис. 57 показано распределение состояний по расстояниям $P_N(R)$. Вертикальной линией отмечен характерный размер клубка. Как видно по графику, наиболее вероятное состояние — когда конец и начало клубка оказываются в одной точке.

Высокоэластичность

На рисунке рис. 58 можно видеть зависимости механического напряжения от относительного удлинения для стали и резины.

Откуда возникает возвращающая сила? Когда мы тянем резину, не возникает никаких сил, связанных с расстоянием между валентными связями — мы просто изменяем углы. Когда мы растягиваем субцепь наиболее вероятной конформацией субцепи является когда расстояние между началом и концом субцепи равно нулю. Растягивая ее, мы переводим ее из более вероятного состояния в менее вероятное и таким образом уменьшаем энтропию системы.

Какова энергетическая цена перехода из более вероятного в менее вероятное состояние? Существует **принцип Больцмана**, который говорит, что если количество

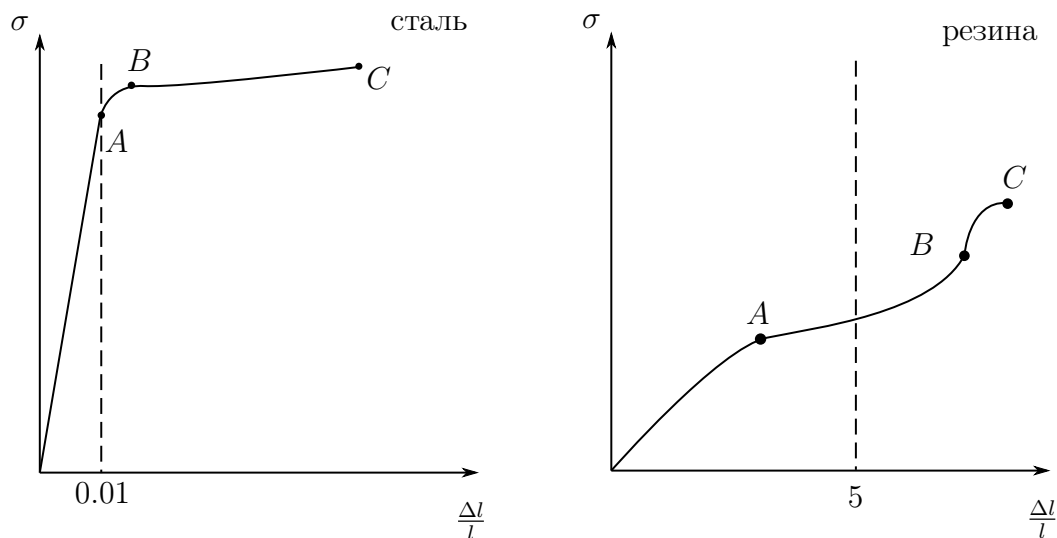


Рис. 58.

возможных конформаций (т. е. микросостояний системы, которые обеспечивают данное макросостояние (расстояние между началом и концом полимерной цепи)) есть $W \sim P(R)$, то, чтобы найти энергетическую цену перехода из более вероятного в менее вероятное состояние, необходимо найти энтропию системы

$$S = k \ln W$$

и энергетическая цена такого перехода будет равна изменению функции

$$U_{\text{эфф}} = -TS$$

Исходя из всего полученного раньше

$$S(R) = -k \frac{3R^2}{2Nl^2} + \text{const}$$

Тогда

$$U_{\text{эфф}} = kT \frac{3R^2}{2Nl^2} + \text{const}$$

При таком растяжении может меняться не только $U_{\text{эфф}}$, но и внутренняя энергия системы (температура). Рассматривают величину

$$U + U_{\text{эфф}} \equiv F = U - TS$$

Наиболее вероятному состоянию систему соответствует именно минимум свободной энергии.

Для определению силы, действующей на кусок субцепи, необходимо вычислить производную F по координате R

$$f = \frac{3kT}{Nl^2}R$$

При растяжении резины в одном направлении происходит ее сжатие по двум другим. Поэтому, если (λ — относительное удлинение):

$$R_x = R_0\lambda_x, R_y = R_0\lambda_y, R_z = R_0\lambda_z$$

Если $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z$, то

$$\sigma = kT\nu(\lambda - \lambda^{-2})$$

ν — количество субцепей в единице объема.

Объемные взаимодействия. Переход клубок глобула

До сих пор мы рассматривали идеальный полимерный клубок. В нем отсутствует **объемное взаимодействие** — взаимодействие между удаленными участками цепи. На самом деле оно присутствует. Зависимость его энергии от расстояния между элементами субцепи выглядит как на рис. 59.

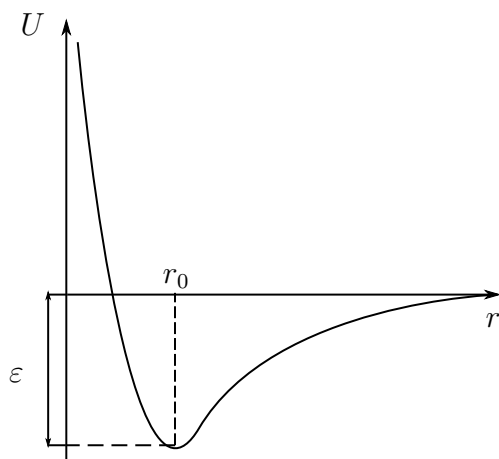


Рис. 59.

Притяжение удаленных участков цепи превалирует при $\varepsilon \gg kT$.

При $\varepsilon \ll kT$ удаленные участки просто не заметят существование притяжения, будет превалировать отталкивание. В этом случае

$$\langle R^2 \rangle \sim N^{\frac{6}{5}}$$

Ранее мы получали равновесный размер клубка

$$\langle R^2 \rangle_0 \sim N$$

Тогда введем коэффициент набухания:

$$\alpha_{III}^2 = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_0} \sim N^{\frac{1}{5}}$$

Он же для двумерного случая:

$$\alpha_{II}^2 \sim N^{\frac{1}{2}}$$

Внутренняя энергия клубка:

$$U = V k T (n^2 B + n^3 C + \dots)$$

— вириальное разложение, B — второй вириальный коэффициент (описывает столкновение **двух** удаленных участков цепи).

При высоких температурах ($kT \gg \varepsilon$) $B > 0$, $U > 0$. При низких температурах ($kT \ll \varepsilon$) $B < 0$, $U < 0$.

$$B = 0 \rightarrow T = \theta_\Phi$$

— **температура Флори**. Она соответствует тому, что в реальном полимерном клубке температура такова, что притяжение и отталкивание уравниваются друг друга, и тогда характерный размер реального клубка будет такой же, как и у идеального, хотя идеальным он не является.

Из-за свойства взаимного притяжения понижение температуры приводит при некоторых условиях к резкому уменьшению (на порядки величины) размера полимерного клубка (превращение полимерного клубка в **полимерную глобалу**).

Запишем свободную энергию как функцию α :

$$F(\alpha) = kT(\alpha^2 + \alpha^{-2}) + kT \frac{BN^{\frac{1}{2}}}{l^3 \alpha^3} + kT \frac{C}{l^6 \alpha^6}$$

Условие равновесия:

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0$$

$$\alpha^5 - \alpha = x + y\alpha^{-3}$$

$$x = k_1 B \frac{N^{\frac{1}{2}}}{l^3}$$

$$y = k_2 \frac{C}{l^6}$$

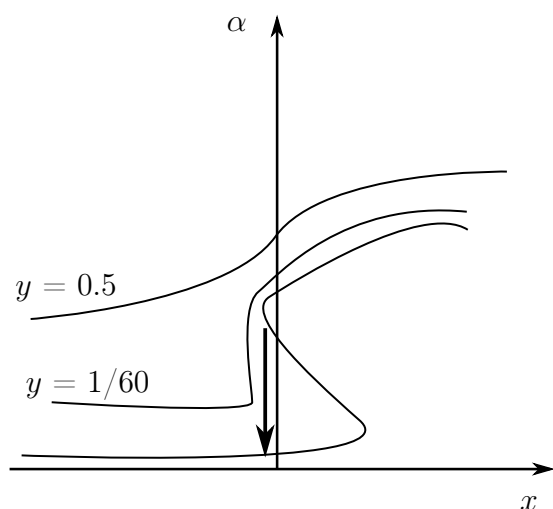


Рис. 60.

При понижении температуры на критической кривой α (размер клубка относительно равновесного) после пересечения точки Флори уходит в область притяжения и далее скачком (стрелка на рис. 60) происходит переход на нижнюю ветвь. При этом α может измениться в десятки раз. Уменьшение y связано с увеличением длины мономера.

Вязкоупругость

Свойство вязкоупругости полимеров заключается в том, что, если мы рассматриваем их в вязкотекучем состоянии, то оказывается, что если характерное время силового воздействия мало, то, поскольку две цепи оказываются друг с другом перепутанными, они могут зацепиться кольцом. Для малых времен воздействия эта зацепка будет работать как ковалентная сшивка.



ФИЗИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ