

Учреждение образования  
«Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина»

Физический факультет  
*Кафедра общей физики*

## **ОСНОВЫ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

Пособие для студентов специальности  
1-31 04 01-03 Физика (научно-педагогическая деятельность)

Брест  
БрГУ имени А.С. Пушкина  
2009

УДК 538.9(075.8)  
ББК 22.37  
Р 32

*Составитель*

доктор физико-математических наук, профессор  
**А.Ф. Ревинский**

*Рецензент*

кандидат физико-математических наук, доцент  
**В.С. Секержицкий**

**Ревинский, А.Ф.**

Основы теории твердого тела: пособие для студентов специальности 1-31 04 01-03 Физика (научно-педагогическая деятельность) / Сост. А.Ф. Ревинский [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые, граф., дан. (1,2 Мб). – Брест: БрГУ имени А.С. Пушкина, 2009. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: ПК Pentium I или выше ; 32 Мб ОЗУ ; Windows 95 ; MS Office 2000 ; SVGA 32768 и более цв.; 640x480 ; 4xCD-ROM дисковод ; мышь.

Пособие содержит конспект лекций по основам теории твердого тела.  
Предназначен студентам физических специальностей университета.

**УДК 538.9(075.8)**  
**ББК 22.37**

© УО «Брестский государственный  
Университет имени А.С. Пушкина», 2009

## Оглавление

|   |    |
|---|----|
| <u>Введение</u> .....   | 5  |
| <u>Основы теории твердого тела</u> .....                                    | 6  |
| §1 <u>Классификация твердых тел</u> .....                                   | 6  |
| <u>Аморфные тела</u> .....  | 6  |
| <u>Кристаллические твердые тела (кристаллы)</u> .....                       | 6  |
| § 2 <u>Элементы кристаллографии</u> .....                                   | 7  |
| § 3 <u>Сложные решетки (решетки с базисом)</u> .....                        | 13 |
| § 4 <u>Симметрия кристаллов</u> .....                                       | 16 |
| § 5 <u>Трансляции, винтовые оси и скольжения</u> .....                      | 18 |
| § 6 <u>Типы химической связи</u> .....                                      | 19 |
| <u>Ионная химическая связь</u> .....  | 19 |
| <u>Ковалентная химическая связь</u> .....                                   | 21 |
| <u>Металлическая химическая связь</u> .....                                 | 23 |
| <u>Водородная связь</u> .....   | 25 |
| §7 <u>Индексы Миллера и кристаллографические направления</u> .....          | 26 |
| § 8 <u>Обратная решетка и ее свойства</u> .....                             | 28 |
| § 9 <u>Дифракция в кристаллах</u> .....                                     | 31 |
| § 10 <u>Ячейка Вигнера-Зейтца. Зона Бриллюэна</u> .....                     | 33 |
| <u>Динамика кристаллической решетки</u> .....                               | 35 |
| § 1 <u>Колебания атомов одномерной линейной цепочки</u> .....               | 35 |
| § 2 <u>Сложная одномерная решетка</u> .....                                 | 39 |
| § 3 <u>Колебания атомов трехмерного кристалла</u> .....                     | 40 |
| § 4 <u>Фононы</u> .....   | 41 |
| § 5 <u>Плотность фононных состояний. Теория Дебая</u> .....                 | 43 |
| <u>Продольная волна</u> .....   | 45 |
| <u>Поперечная волна</u> .....   | 46 |
| § 6 <u>Термодинамические свойства кристаллов</u> .....                      | 48 |
| § 7 <u>Теплоемкость твердых тел. Закон кубов Дебая</u> .....                | 50 |
| <u>Электронная структура твердых тел</u> .....                              | 53 |
| §1. <u>Модель свободных электронов</u> .....                                | 53 |
| §2. <u>Электронный энергетический спектр для свободных электронов</u> ..... | 57 |
| §3. <u>Электронная теплоемкость металлов</u> .....                          | 61 |
| §4. <u>Зонная структура твердых тел (кристаллов)</u> .....                  | 68 |
| <u>Происхождение энергетических зон</u> .....                               | 68 |
| §5. <u>Функции Блоха</u> .....  | 70 |
| §6. <u>Модель Кронига-Пенни</u> .....                                       | 73 |
| §7. <u>Современные методы расчета электронной структуры</u> .....           | 77 |
| <u>Общая постановка проблемы</u> .....                                      | 77 |
| <u>Метод Хартри-Фока</u> .....  | 78 |
| <u>Метод функционала плотности</u> .....                                    | 80 |
| <u>Теория функционала плотности</u> .....                                   | 84 |
| §8. <u>Зонная структура твердых тел</u> .....                               | 85 |
| §9. <u>Поверхности Ферми</u> .....  | 88 |
| §10. <u>Дифракция электронных волн. Запрещенная зона</u> .....              | 93 |
| §11. <u>Эффективная масса электрона</u> .....                               | 94 |
| <u>Магнитные свойства твердых тел</u> .....                                 | 97 |

|  |     |
|--|-----|
| <u>§1. Магнитная восприимчивость. Термодинамика магнетиков</u> ..... | 97  |
| <u>§2. Диамагнетизм свободных атомов. Прецессия Лармора</u> .....    | 98  |
| <u>§3. Диамагнетизм Ландау</u> .....                                 | 103 |
| <u>Классический подход</u> .....                                     | 103 |
| <u>Квантовый подход</u> .....  | 105 |
| <u>§4. Магнитные свойства молекул</u> .....                          | 109 |
| <u>§5. Парамагнетизм Паули</u> .....                                 | 113 |
| <u>§6. Парамагнетизм Ланжевена</u> .....                             | 118 |
| <u>§6. Сильный магнетизм (спиновый магнетизм)</u> .....              | 123 |
| <u>Ферромагнетизм</u> .....  | 123 |
| <u>Антиферромагнетизм</u> .....                                      | 128 |
| <u>Ферримагнетизм (ферриты)</u> .....                                | 128 |
| <u>Рекомендуемая литература</u> .....                                | 129 |

Репозиторий БрГУ

## *Введение*

Целью изучения дисциплины "Основы теории твердого тела" является подготовка студентов для дальнейшего обучения в аспирантуре НАН РБ и БГУ, а также для работы в заводских лабораториях предприятий г. Бреста.

В результате изучения дисциплины "Физика твердого тела" студент должен уметь:

- 1) пользоваться основами теории твердого тела и полупроводников для конструирования и испытания приборов полупроводниковой электроники;
- 2) пользоваться методикой вакуумной технологии для создания и исследования тонких пленок;
- 3) пользоваться приемами компьютерного моделирования с целью создания новых материалов с заданными свойствами.

Репозиторий БрГУ

# Основы теории твердого тела

## §1 Классификация твердых тел

### Аморфные тела

Аморфными называются такие твердые тела, для которых характерным является наличие *ближнего порядка*. Под *ближним порядком* следует понимать упорядоченное расположение атомов в окружности одного или двух межатомных расстояний. Рассмотрим кварцевое стекло  $SiO_2$ , для которого характерным является наличие ближнего порядка.

Следует отметить, что аморфные тела находят широкое применение в полупроводниковой электронике. При этом отличительной особенностью аморфных материалов является отсутствие фиксированной точки плавления: материал по мере нагревания постепенно размягчается и переходит в жидкое состояние (воск, пластилин).

### Кристаллические твердые тела (кристаллы)

*Кристаллическим твердым телом* будем называть вещество, для которого характерным является наличие дальнего порядка.

*Дальним порядком* называется симметричное упорядоченное расположение атомов во всем занимаемом объеме.

В качестве примера рассмотрим кристаллы кварца ( $SiO_2$ ) и титаната бария ( $BaTiO_3$ ).

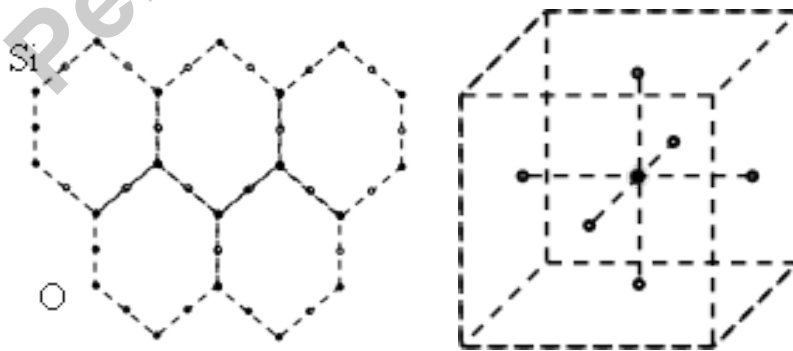


Рисунок 1 – Кристаллическая структура  $SiO_2$  и  $BaTiO_3$

Кристаллические вещества делятся на *монокристаллы* и *поликристаллы*.

В монокристалле симметричное расположение атомов наблюдается во

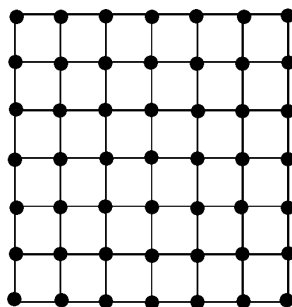


Рисунок 2 – Симметричное расположение атомов в монокристалле

всем объеме кристаллов.

Поликристаллы состоят из *поликристаллических зерен*:

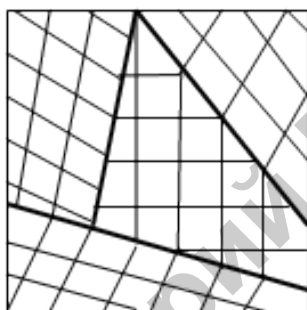


Рисунок 3 – Зерна в поликристалле

## § 2 Элементы кристаллографии

Основным понятием кристаллографии является понятие кристаллической решетки. Отметим, что кристаллические решетки являются в большей степени понятием математическим. А именно, если атомы в кристалле заменить материальными точками, то получим конкретную математическую структуру.

Под *кристаллическими решетками* будем понимать симметричное (упорядоченное) расположение материальных точек пространства, при этом под материальной точкой следует понимать конкретный атом.

1. Рассмотрим одномерную кристаллическую решетку:

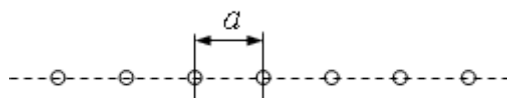


Рисунок 4 – Одномерная кристаллическая решетка

Расстояние между атомами называют постоянной решетки. Введем вектор трансляции:

$$\vec{T} = n\vec{a}, \quad (1)$$

где  $n$  – целое число.

Как видно из рисунка, при помощи  $\vec{T}$  можно восстановить всю решетку, изменяя  $n$  от 1 до  $\infty$ . Отметим, что решетка переходит сама в себя при перемещении атомов на вектор  $\vec{T}$ . Выделим элементарную ячейку, другими словами, своего рода «первокирпичик» решетки.

Видно, что элементарная ячейка содержит один атом.

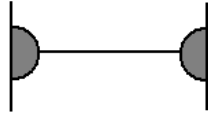


Рисунок 5 – Элементарная ячейка одномерной решетки

## 2. Двумерная кристаллическая решетка:

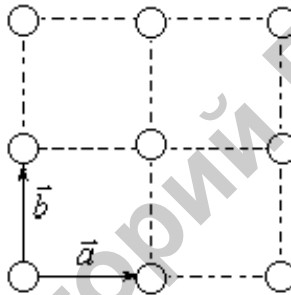


Рисунок 6 – Двумерная кристаллическая решетка

Вектор трансляции  $\vec{T}$  равен:

$$\vec{T} = n\vec{a} + m\vec{b}, \quad (2)$$

где  $m, n$  – целые числа.

Элементарная ячейка двумерной решетки содержит один атом.

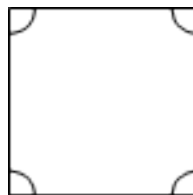


Рисунок 7 – Элементарная ячейка двумерной решетки

## 3. Трехмерная решетка:

Вектор трансляции равен:

$$\vec{T} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}, \quad (3)$$

где  $n, m, p$  – целые числа.



Элементарная ячейка также содержит один атом.

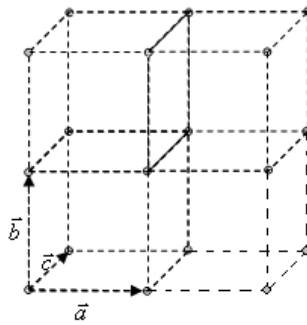


Рисунок 8 – Трехмерная кристаллическая решетка

Решетка, элементарная ячейка которой содержит один атом, называется *простой* или *примитивной*. В трехмерном случае можно построить 14 примитивных решеток.

Французский кристаллограф Огюст Браве впервые в начале 20 века определил 14 видов примитивных решеток, которые получили название решеток Браве.

Известно, что для построения трехмерной решетки необходимо выбрать вектор трансляции:

$$\vec{T} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c},$$

где  $n, m, p$  – целые положительные числа,  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  – элементарные векторы, которые ориентированы друг относительно друга произвольным образом.

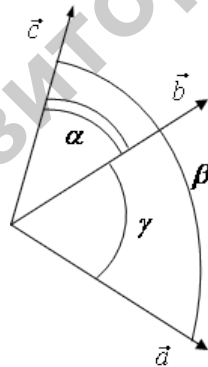


Рисунок 9 – Векторы трансляции и углы между ними

Четырнадцать видов примитивных решеток можно построить, варьируя параметры  $a, b, c$  и углы  $\alpha, \beta, \gamma$ . Заметим, что все решетки Браве можно разбить на 7 групп (сингонии).

1) Кубическая сингония

Ее можно получить, приравняв модули векторов  $a = b = c$  и углы  $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$  между собой.

Кубическая сингония имеет три разновидности:

- a) Примитивная.
- b) Гранецентрированная (ГЦК).
- c) Объемно-центрированная (ОЦК).

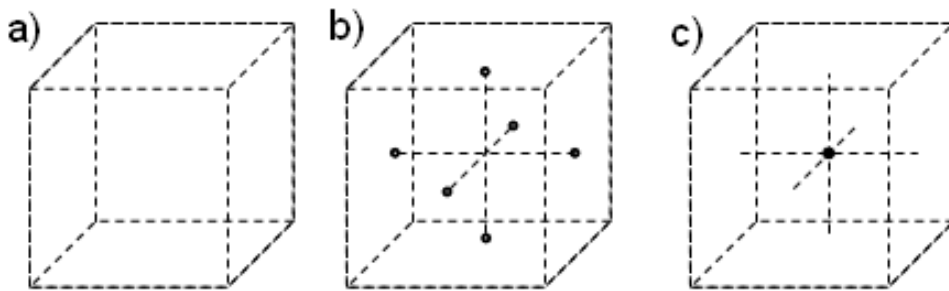


Рисунок 10 – Кубическая сингония

Металлы, которых насчитывается в периодической системе Д.И. Менделеева примерно порядка 70, имеют, как правило, кубическую сингонию.

- a) Полоний.
- b) Все драгоценные металлы.
- c) Натрий, железо, талий, вольфрам.

В простой кубической элементарной ячейке является сам куб, т.к. содержит один атом. Куб ГЦК не является элементарной ячейкой, т.к. содержит четыре атома. Построим элементарную ячейку решетки ГЦК. Для это-

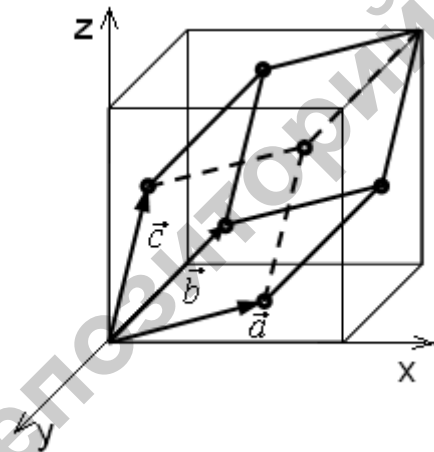


Рисунок 11 – Элементарная ячейка ГЦК решетки

го рассмотрим векторы  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$ .

Полученный параллелепипед содержит только один атом и является элементарной ячейкой ГЦК структуры.

Объем элементарной ячейки можно вычислить как смешанной произведение векторов  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$ :

$$\Omega = \vec{a}[\vec{b} \times \vec{c}]. \quad (4)$$

$$\vec{a} = \frac{L}{2}\vec{i} - \frac{L}{2}\vec{j} + 0\vec{k},$$

$$\vec{b} = \frac{L}{2}\vec{i} + 0\vec{j} + \frac{L}{2}\vec{k},$$

$$\vec{c} = 0\vec{i} - \frac{L}{2}\vec{j} + \frac{L}{2}\vec{k}.$$

Векторное произведение равно:

$$[\vec{b} \times \vec{c}] = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{L}{2} & 0 & \frac{L}{2} \\ 0 & -\frac{L}{2} & \frac{L}{2} \end{vmatrix} = \vec{i} \left( \frac{L^2}{4} \right) - \vec{j} \left( \frac{L^2}{4} \right) - \vec{k} \left( \frac{L^2}{4} \right).$$

Смешанное произведение дает:

$$\vec{a}[\vec{b} \times \vec{c}] = \frac{L^3}{8} + \frac{L^3}{8} = \frac{L^3}{4}.$$

$$\Omega = \frac{L^3}{4}.$$

#### 4) Тетрагональная сингония

Понижаем симметрию:  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ .

Тетрагональная сингония имеет две разновидности:

- Примитивная.
- Объемно-центрированная (ОЦК).

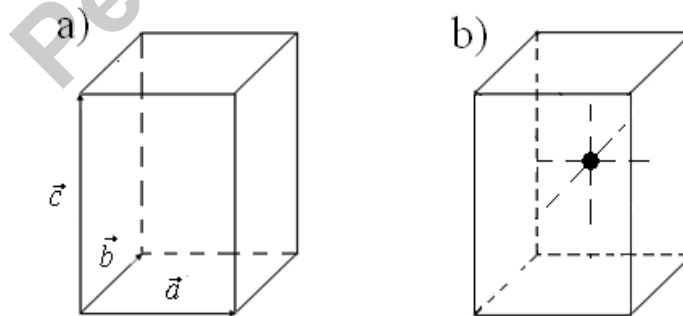


Рисунок 12 – Тетрагональная сингония

#### 5) Гексагональная сингония

где  $a = b \neq c$ ;  $\alpha, \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ .

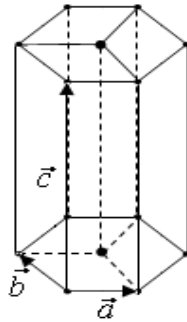


Рисунок 13 – Гексагональная сингония

6) Ромбоэдрическая сингония

где  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

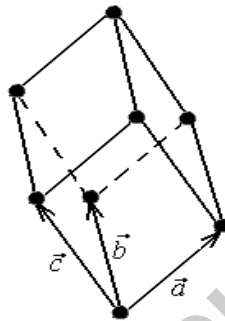


Рисунок 14 – Ромбоэдрическая сингония

7) Ромбическая сингония

где  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

Ромбическая сингония имеет четыре разновидности:

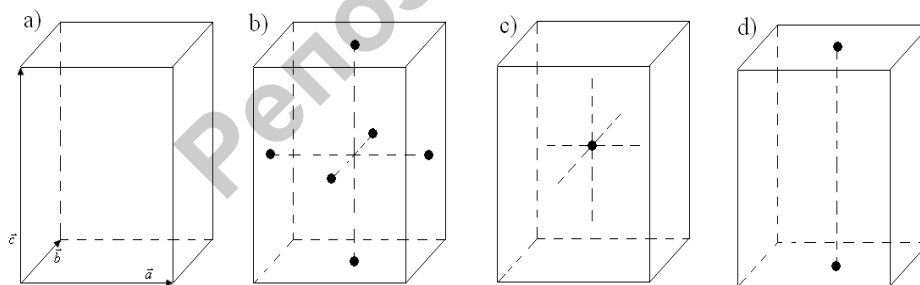


Рисунок 15 – Ромбическая сингония

- a) Примитивная.
- b) Гранецентрированная (ГЦК).
- c) Объемно-центрированная (ОЦК).
- d) С центрированными основаниями.

8) Моноклиная сингония

где  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$

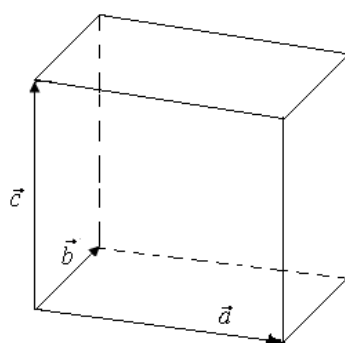


Рисунок 16 – Моноклинная сингония

9) Триклинная сингония  
 где  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

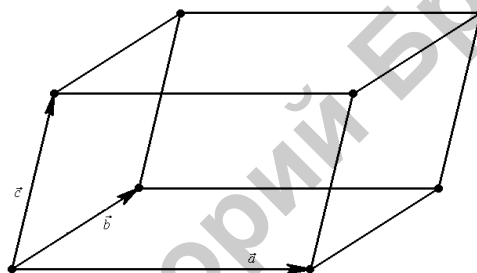


Рисунок 17 – Триклинная сингония

### § 3 Сложные решетки (решетки с базисом)

Кристаллическая решетка, элементарная ячейка которой содержит более 1 атома, называется *сложной*.

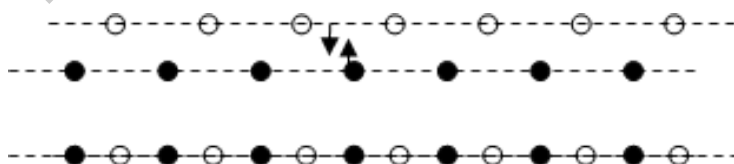


Рисунок 18 – Получение сложной решетки путем наложения простых решеток

Сложную решетку можно получить путем наложения простых решеток Браве, состоящих из атомов разного сорта.

**a) Сложная одномерная решетка**

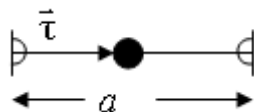


Рисунок 19 – Элементарная ячейка сложной одномерной решетки

где  $\tau$  – вектор базиса.

**b) Двумерная сложная решетка**

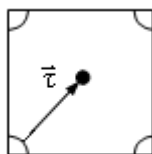


Рисунок 20 – Элементарная ячейка сложной двумерной решетки

Следует отметить, что сложную решетку можно построить также из атомов одного сорта.

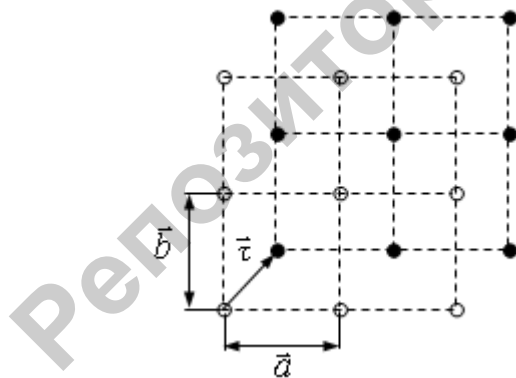


Рисунок 21 – Получение сложной двумерной решетки

**c) Трехмерная сложная решетка**

*Каменная соль*

Решетку каменной соли  $NaCl$  можно получить в результате совмещения двух ГЦК решеток  $Na$  и  $Cl$  параллельно друг другу:

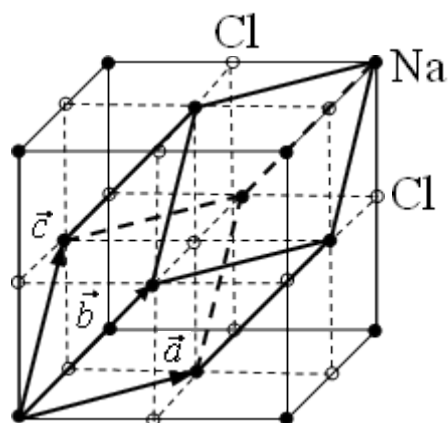


Рисунок 22 – Решетка каменной соли  $NaCl$

Как видно, элементарная ячейка  $NaCl$  содержит 1 атом  $Na$  по вершинам и дополнительный атом  $Cl$  в середине ячейки, т.е. полное число атомов в ячейке равно двум. При этом каждый атом  $Na$  окружен шестью атомами  $Cl$  и наоборот.

#### Алмаз

У алмаза решетка получается при наложении двух ГЦК решеток углерода при смещении их вдоль большой диагонали куба на  $\frac{1}{4}$  часть данной диагонали. Нарисуем  $\frac{1}{8}$  часть данного куба.

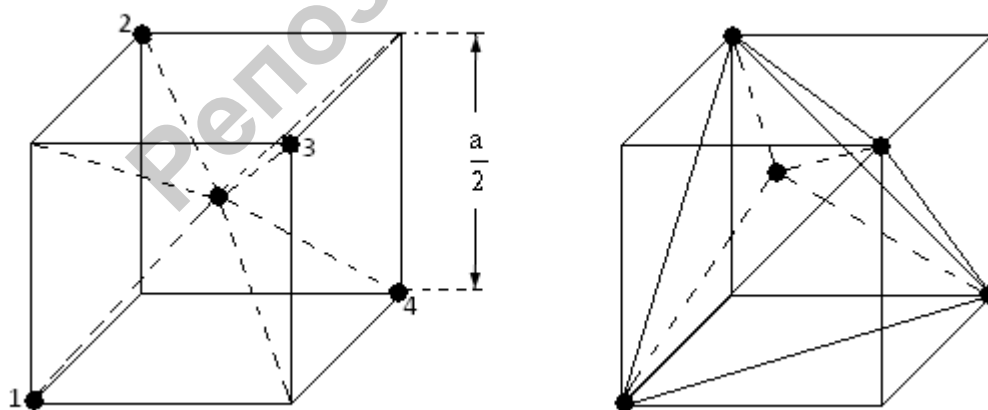


Рисунок 23 –  $\frac{1}{8}$  часть куба алмаза

Таким образом, каждый атом углерода окружен четырьмя атомами, образуя при этом правильную пирамиду. Такое расположение атомов способствует тому, что алмаз является сверхтвердым материалом.

### Кубический нитрид бора

Получается в результате такого же совмещения двух [ГЦК](#) решеток  $N$  и  $B$  как и в случае алмаза. Нарисуем  $1/8$  часть элементарного куба.

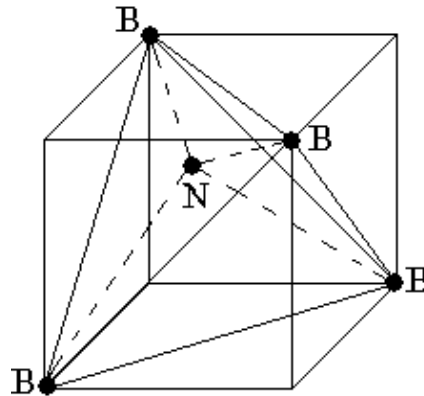


Рисунок 24 – Структура сфалерита

Таким образом, каждый атом  $N$  окружен четырьмя атомами  $B$  и наоборот. Данное соединение является во многом аналогом алмаза и принадлежит к числу сверхтвердых материалов. В отличие от алмаза он является инертным по отношению к агрессивным средам (кислород). Такая структура называется *структурой сфалерита*. Такую структуру имеет большое семейство полупроводниковых соединений.

## § 4 Симметрия кристаллов

Известно, что [решетка Браве](#) описывает лишь всевозможные расположения точек в пространстве при помощи [векторов трансляции](#):

$$\vec{T} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}. \quad (1)$$

Однако в реальных кристаллах вокруг каждой точки решетки Браве могут находиться дополнительные атомы ( $NaCl$ ). Каждый атом  $Na$  окружен шестью атомами  $Cl$  и в элементарной ячейке находятся два атома.

*Базисом называется геометрическое место точек, определяющее совокупность координат атомов, которые повторяются в окрестности каждой точки решетки Браве.*

Если решетка [простая](#), то базис содержит только один атом. В случае сложных решеток базис содержит два или более атомов. Другими словами, базис определяет распределение вещества внутри элементарной ячейки. Симметрия базиса во многом определяет физические свойства кристаллов: при помощи операций симметрии базиса можно классифицировать электронные состояния у кристаллов, а также нормальные колебания атома. Симметрия базиса определяется при помощи математического аппарата теории групп. Рассмотрим наиболее простой кубический базис.



Точечной группой называется совокупность преобразований симметрии, которые оставляют неподвижной хотя бы одну точку базиса. В неподвижной точке расположим начало координат. Рассмотрим операции, преобразующие куб сам в себя.

1.  $E$  (тождественное преобразование):  $x, y, z$  переходит в  $x, y, z$ ;

2. Вращение вокруг осей  $OX, OY, OZ$  на угол  $\pi$ . При таких вращениях куб переходит сам в себя. При этом ось вращения называется *осью вращения второго порядка*, т.к. порядок определяется числом  $n$ :

$$\frac{2\pi}{n} = \varphi . \quad (2)$$

$$\delta_{2z} : x, y, z \Rightarrow (\bar{x}, \bar{y}, z),$$

$$\delta_{2x} : x, y, z \Rightarrow (x, \bar{y}, \bar{z}), \quad (3)$$

$$\delta_{2y} : x, y, z \Rightarrow (\bar{x}, y, \bar{z}).$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ z \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Заметим, что операция вращения второго порядка обозначается  $C_2$ . Т.о. имеем три оси вращения второго порядка. Отметим, что любое преобразование симметрии можно представить в виде матрицы, а именно в виде преобразований координат:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Тождественные преобразования можно представить в виде:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (6)$$

3. Вращение относительно осей  $OX, OY, OZ$  на угол  $\pm \frac{\pi}{2}$ . Данное вращение является вращением четвертого порядка. Полное число таких вращений равно шести. Эти вращения обозначаются  $C_4$ .

$$\delta_{4z} : x, y, z \Rightarrow \bar{y}, x, z$$

4. Вращение относительно биссектрисы в плоскостях  $XY, XZ, ZY$  на угол  $\pi$ . Насчитывается шесть таких вращений. Обозначаются они через  $C_2$ .

5. Вращение вокруг главной диагонали куба на угол  $\pm \frac{2\pi}{3}$ . Число таких вращений равно восьми. Они обозначаются через  $C_3$ .

6. Рассмотрим операцию инверсии  $I$  или зеркального отражения.

$$I : x, y, z \Rightarrow (-x, -y, -z)$$

Если к каждой ранее рассмотренной операции дополнительно добавить операцию инверсии, то получится еще 24 операции. Куб сохраняет свою форму (инвариантен) при 48 операциях симметрии. Таким образом, данная точечная группа насчитывает 48 элементов. При этом в кристаллографии насчитывается 32 точечных групп.

## § 5 Трансляции, винтовые оси и скольжения

Известно, что решетку Браве можно построить при помощи вектора трансляции:

$$\vec{T} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c} \quad (1)$$

В сочетании с 32 базисами мы можем построить только 73 кристаллические решетки, которые описываются так называемыми *пространственными группами*. Операцию построения пространственной группы можно представить как сочетание вращения  $R$  и  $\vec{T}$ .

Помимо трансляции в кристаллофизике используют дополнительно винтовые оси. Рассмотрим винтовую ось на следующем примере:

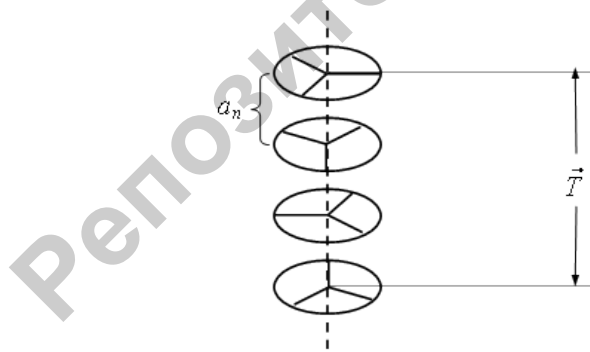


Рисунок 25 – Сочетание вращения и трансляции (винтовая ось)

Элемент пространственной группы в общем виде можно представить следующим образом:

$$\left( R | \vec{a}_n + \vec{T} \right), \quad (2)$$

где  $\vec{a}_n$  – дробный вектор трансляции.

Если учесть дополнительные винтовые оси и плоскости скольжения, то получим дополнительно 157 пространственных групп. Таким образом, полное число кристаллических решеток или пространственных групп равно 230.

Эти группы были получены независимо Федоровым и Шенфлисом в 1891 году.

Заметим, что в природе нет кристаллических структур, для которых точечные группы включают оси вращения 5-го порядка.

## § 6 Типы химической связи

### Ионная химическая связь

Типичными представителями соединений с ионной связью являются соединения элементов I-ой и VII-ой групп периодической системы Д.И. Менделеева.

Рассмотрим в качестве примера хлористый натрий:

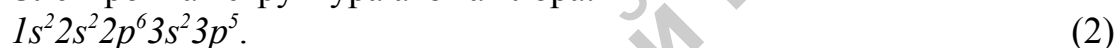
Na:  $z=11$ .

Электронная структура атома натрия:



Cl:  $z=17$ .

Электронная структура атома хлора:



Как видно из электронной структуры *Na* (1), внешняя *3s* оболочка является наполовину заполненной. Внешний электрон достаточно слабо связан с ядром и легко отделяется от атома. В случае хлора (2) для заполнения внешней *3p* оболочки не хватает 1 электрона.

При образовании кристалла *NaCl* внешний *3s* электрон *Na* переходит к атому *Cl*. При этом образуется два иона:  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

Следует отметить, что при таком распределении электронов энергия системы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) понижается и переходит в устойчивое положение.

Из опыта следует, что радиусы ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  равны соответственно:

Na:  $R^+=0,845\text{\AA}$ ,

Cl:  $R^-=1,475\text{\AA}$ .

Количественной характеристикой химической связи является энергия связи.

*Энергия связи* численно равна работе, которую необходимо совершить, чтобы разделить кристалл на исходные атомы. Для измерения энергии связи используются единицы: Дж/моль, эВ/атом, эВ/связь.

Вычислим энергию связи для хлористого натрия. Известно, что в случае *NaCl* каждый положительный ион  $\text{Na}^+$  окружен шестью ближайшими отрицательными ионами  $\text{Cl}^-$ . Вычислим электростатическую энергию взаимодействующих, положительных и отрицательных ионов в решетке *NaCl*. Допустим, что в центре куба находится  $\text{Na}^+$ . Рассмотрим окружение данного иона:

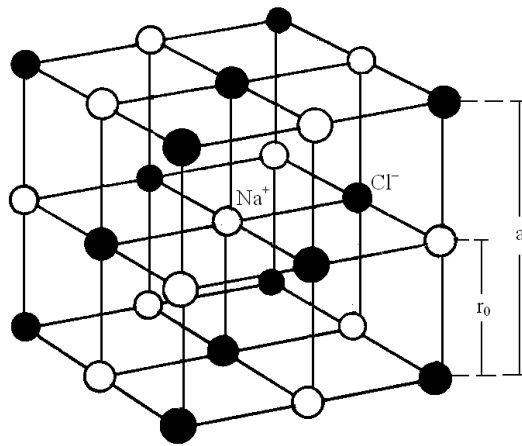


Рисунок 26 – Кристаллическая структура NaCl

1. Ближайшие (первые) «соседи» – 6 ионов  $Cl^-$  находятся на расстоянии  $r_0 = \frac{a}{2}$  друг от друга;
2. Вторые «соседи», которые находятся на расстоянии  $r = \sqrt{2} \cdot r_0$  – их насчитывается 12. Это ионы –  $Na^+$ .
3. Третьи «соседи» находятся на расстоянии  $r = \sqrt{3} \cdot r_0$  – их число равно 8. Это ионы –  $Cl^-$ .

Вычислим энергию притяжения, используя закон Кулона:

Для двух ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$ :

$$U_{прит} = - \frac{e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_0}, \quad (3)$$

где  $e$  – заряд электрона.

Энергия взаимодействия центрального иона  $Na^+$  с первыми, вторыми и третьими соседями равна:

$$U_{прит} = - \frac{e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_0} \cdot \left[ 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots \right]. \quad (4)$$

В квадратных скобках находится сходящийся знакопеременный ряд, который очень медленно сходится. Согласно Маделунгу, сумма данного ряда равна 1,748.

Она получила название – постоянная Маделунга:  $\alpha_m = 1,748$ .

Заметим, что данную константу можно вычислить для каждой кристаллической структуры. Окончательно энергия притяжения равна:

$$U_{прит} = - \frac{\alpha_m \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_0}. \quad (5)$$

Если учесть, что ионы являются сложным образованием, которые состоят из электронов и ядер, то дополнительно появятся силы отталкивания. Таким образом, полная энергия взаимодействия равна:

$$U = U_{\text{прит}} + U_{\text{отталки}}, \quad (6)$$

$$U_{\text{отталки}} = b \cdot e^{-\alpha \cdot r}, \quad (7)$$

где  $b, \alpha$  – const.

Представим графически (6):

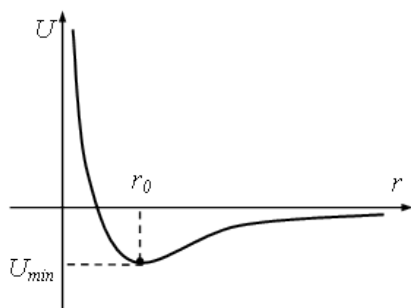


Рисунок 27 – Зависимость энергии взаимодействия от межатомного расстояния

Видно, что при определении межатомных расстояний  $r_0$  кристаллическая структура NaCl имеет минимальную энергию. Это соответствует равновесной конфигурации NaCl. Тогда энергия связи:

$$\varepsilon_{\text{св}} = U_{\text{min}} - \varepsilon_{\text{св.ат}}, \quad (8)$$

где  $\varepsilon_{\text{св.ат}}$  – энергия свободных атомов. Детальный расчет дает, что

$$\varepsilon_{\text{св}}(\text{NaCl}) = 1,34 \text{ эВ / связь},$$

$$r_0 = 2,82 \text{ \AA}.$$

## Ковалентная химическая связь

Типичными ковалентными кристаллами являются алмаз, кремний и германий.

Рассмотрим образование ковалентной связи на примере алмаза. Атом углерода имеет следующую структуру:

$$\text{C}: 1s^2 2s^2 2p^2. \quad (9)$$

При образовании ковалентной связи  $2s$  электрон переходит в возбужденное  $2p$  - состояние. Получается так называемая  $sp^3$ - конфигурация:

$$1s^2 2s^1 2p^3. \quad (10)$$

Рассмотрим образование ковалентной связи при помощи квантовой механики. Уравнение Шредингера можно решить для атома углерода и получить волновые функции для каждой оболочки  $1s, 2s, 2p$ . Данные волновые функции валентных электронов можно представить в виде:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{2s}(\vec{r}) &= R_{2s}(r) \\ \psi_{2px}(\vec{r}) &= R_{2p} \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi \\ \psi_{2py}(\vec{r}) &= R_{2p} \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi \\ \psi_{2pz}(\vec{r}) &= R_{2p} \cdot \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Согласно принципу суперпозиции можно построить всевозможные линейные комбинации функций (11). Получим т.н.  $sp^3$ -гибриды:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1^{sp^3}(\vec{r}) &= \psi_{2s} + \psi_{2px} + \psi_{2py} + \psi_{2pz} \\ \psi_2^{sp^3}(\vec{r}) &= \psi_{2s} - \psi_{2px} - \psi_{2py} + \psi_{2pz} \\ \psi_3^{sp^3}(\vec{r}) &= \psi_{2s} - \psi_{2px} + \psi_{2py} - \psi_{2pz} \\ \psi_4^{sp^3}(\vec{r}) &= \psi_{2s} + \psi_{2px} - \psi_{2py} - \psi_{2pz} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Известно, что физический смысл имеет только квадрат волновой функции:

$$\rho^{sp^3}(\vec{r}) = \left| \psi^{sp^3}(\vec{r}) \right|^2, \quad (13)$$

который определяет распределение электронной плотности валентного электрона.

Представим графически перекрытие  $sp^3$ -гибридов соседних атомов.

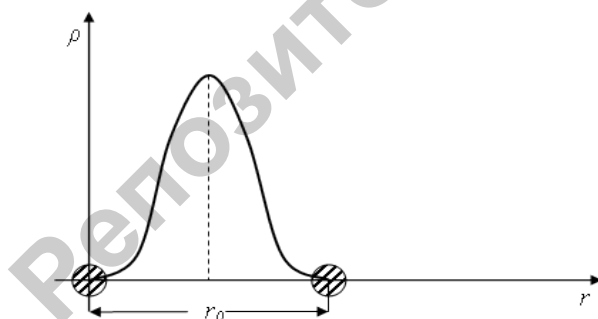


Рисунок 28 – Результат перекрытия  $sp^3$ -гибридов – электронный «мостик»

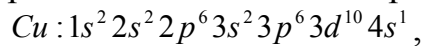
Таким образом, механизм образования ковалентной связи состоит в следующем: в результате сильного перекрытия  $sp^3$ -гибридов наблюдается сильное возрастание электронной плотности вдоль линии химической связи. Так называемый электронный «мостик».

## Металлическая химическая связь

Металлическая связь объясняет природу химической связи в металлах. Различают металлы простые и переходные. У простых металлов все внутренние оболочки являются заполненными – *K, Na, Rb, Al, Cu, Ag, Au...*

Переходные 3d-металлы. Для них 3d- оболочка не заполнена – *Fe, Ni, Co.* 4f-переходные металлы – *Hf, Gd, Dy.*

Рассмотрим образование металлической связи на примере *Cu*. Медь имеет ГЦК-структуру, объем элементарной ячейки которой  $\Omega_0 = \frac{L^3}{4}$ . При этом внутри данной ячейки находится только один атом. Вычислим концентрацию свободных электронов. Электронная структура атома меди:



$$Z=29.$$

Как видно, последний валентный электрон находится на наполовину заполненной 4s- оболочке. По этой причине при образовании кристалла он легко отделяется от атома и находится в свободном состоянии. Электронный газ в металлах.

Имеем, что в одной элементарной ячейке находится один свободный электрон. Вычислим концентрацию свободных электронов.

$$n = \frac{1}{\Omega_0} = \frac{4}{L^3} = [L = 3,61 \text{ \AA}] = 8,45 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$$

Имеем, что положительные ионы  $Cu^+$  находятся в электронном газе, который оказывает своего рода цементирующее действие, образуя при этом металлическую связь.

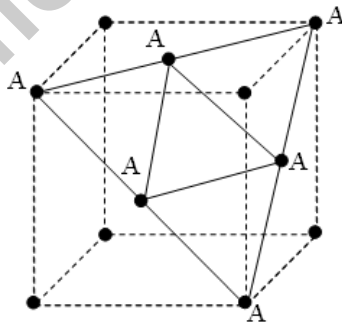


Рисунок 29 – Кристаллическая структура меди

Для структуры металлов наблюдается плотная упаковка атомов. Атомы так плотно расположены в металле, что каждый атом имеет 12 ближайших соседей. Рассмотрим данную плотную упаковку. Выделим плоскость (111).

Рассмотрим положение атомов такого рода плоскостей. Смоделируем каждый атом в виде шара. Первая плоскость имеет вид:

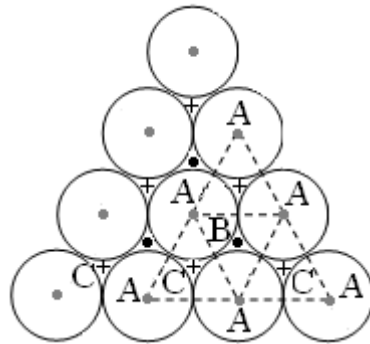


Рисунок 30 – Плоскость (111) для меди

Видно, что в отдельном слое каждый атом имеет 6 ближайших соседей. Следующий слой можно располагать по-разному: либо над пустотами типа В, либо над пустотами типа С.



Расположим второй слой атомов над точками в вакансиях типа В. Получим структуру типа АВ.

Третий слой можно располагать или с обратной стороны АВ по типу ВАВ или АВС. В первом случае имеем плотную кубическую структуру, во втором – плотную гексагональную структуру

Приведем значения связи отдельных металлов:

| Металл  | <i>Li</i> | <i>Al</i> | <i>Ti</i> | <i>Zr</i> | <i>W</i> |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| $\varepsilon_{св} \left( \frac{\text{эВ}}{\text{ат}} \right)$ | 1,65      | 3,34      | 4,86      | 6,3       | 8,66     |
| $T_{пл} (K)$  | 454       | 933       | 1941      | 2128      | 3660     |

Наблюдается сильная взаимосвязь энергии связи  $\varepsilon_{св}$  и температуры плавления  $T_{пл}$ : с ростом  $\varepsilon_{св}$  растет  $T_{пл}$ .



## Водородная связь

*Электроотрицательность* – способность атомов присоединять к себе электроны, находясь в кристалле или молекуле. Наибольшей электроотрицательностью обладают О и Ф. Благодаря электроотрицательности для ряда веществ наблюдается так называемая *водородная связь*.

Рассмотрим лед  $H_2O$ . Кислород имеет две ковалентные связи с атомами водорода.

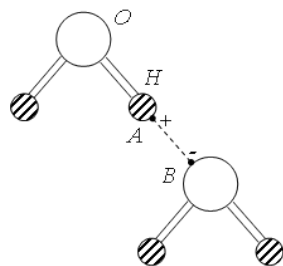
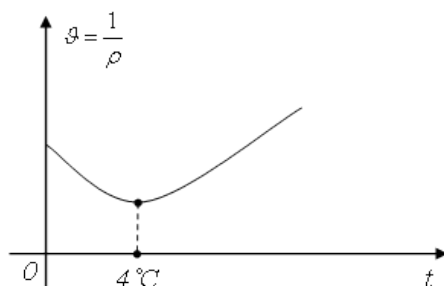


Рисунок 31 – Водородная связь

Связь между атомами в молекуле  $H_2O$  является ковалентной. Однако, что происходит вдоль  $AB$ . Т.к. Кислород обладает большой электроотрицательностью, у него будет избыток электронной плотности. Водород имеет только 1 электрон. При образовании ковалентной связи с кислородом электронная плотность смещается к центру химической связи. В результате кулоновского притяжения образуется так называемая *водородная связь*. Наличие такого рода химической связи объясняет тот факт, что лед имеет 6 модификаций, которые отличаются друг от друга кристаллической структурой.

Отметим, что наличие водородных связей объясняет аномалию воды: удельный объем воды увеличивается с уменьшением температуры от  $4^\circ C$  до  $0^\circ C$ .



На рисунке видно, что при  $t=4^\circ C$  плотность воды является максимальной. На участке от 0 до  $4^\circ C$  разрушаются водородные связи и вода уплотняется.

Отличительной особенностью этилового спирта является наличие водородной связи между радикалами  $OH$  и  $CH_2$ , энергия которой существенно меньше ковалентной.

Наличие водородных связей объясняет структуру ДНК:  $C=O \dots H-N$ . Основным звеном ДНК является цепочка указанных, с водородной связью между кислородом и водородом.

## §7 Индексы Миллера и кристаллографические направления

С целью удобства задание конкретных плоскостей кристаллической решетки используются индексы Миллера. Рассмотрим произвольный вектор трансляции.

$$\vec{T} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}. \quad (1)$$

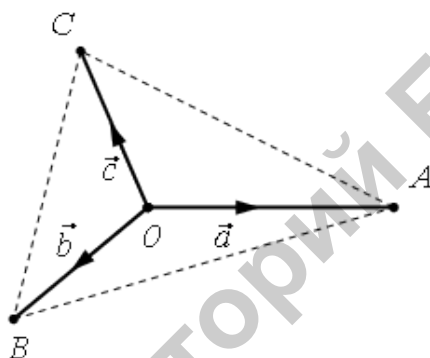


Рисунок 32 – Построение плоскости (h k l)

Проведем плоскость через точки  $A, B, C$ . Эта плоскость пересекает конкретные узлы кристаллической решетки. Это означает, что  $OA = m|\vec{a}|$ ,  $OB = n|\vec{b}|$ ;  $OC = p|\vec{c}|$ . Индексы Миллера  $h, k, l$  вводятся следующим образом:

$$h:k:l = m^{-1}:n^{-1}:p^{-1}$$

Здесь  $h, k, l$  – целые числа  $0, 1, 2, 3, \dots$ . Полученную плоскость можно обозначить (h k l).

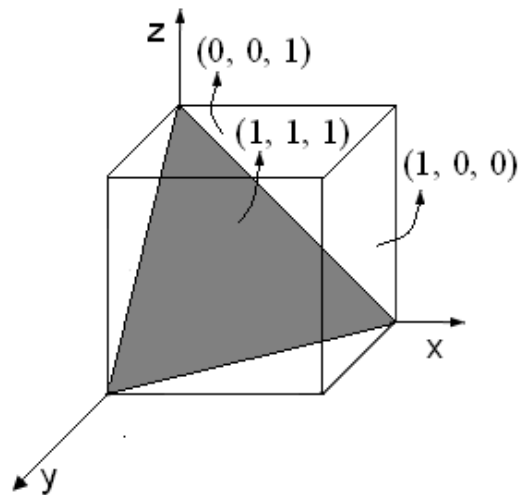


Рисунок 33 – Индексы Миллера

В качестве примера рассмотрим кубическую решетку.

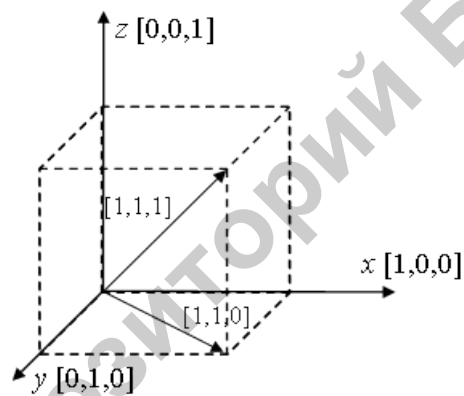


Рисунок 34 – Кристаллографические направления для кубической решетки

Кристаллографические направления  $[h, k, l]$  вводятся как:

$$h:k:l = \cos \alpha : \cos \beta : \cos \gamma, \quad (2)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma$  – это углы между выбранным направлением и осями координат.

Отметим, что семейство плоскостей  $(h k l)$  типа  $(1, 1, 1), (2, 2, 2), (3, 3, 3)$  являются параллельными друг другу.

## § 8 Обратная решетка и ее свойства

С учетом того, что кристаллическая решетка является строго периодической, любую физическую величину, характеризующую кристалл (электронная плотность, кристаллический потенциал) можно разложить в трехмерный ряд Фурье. В частности кристаллический потенциал:

$$V(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N V(\vec{G}_j) \cdot e^{i\vec{G}_j \vec{r}}. \quad (1)$$

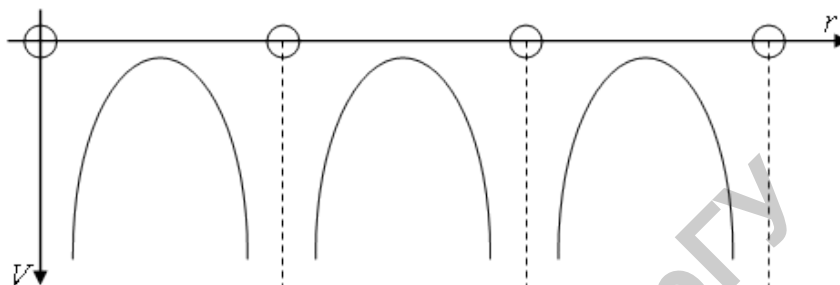


Рисунок 35 – Одномерный кристаллический потенциал

Известно, что показатель  $i\vec{G}\vec{r}$  является величиной безразмерной. Следовательно, векторы  $\vec{G}_j$  имеют размерность обратного пространства и образуют так называемую обратную решетку. Заметим, что обратная решетка является исключительно математической конструкцией и используется только в целях удобства описания кристаллических свойств. Введем векторы обратной решетки. Допустим, что вектор трансляции прямой решетки имеет вид:

$$\vec{T} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}. \quad (2)$$

Тогда элементарные векторы, образующие обратное пространство, строятся в виде:

$$\left. \begin{aligned} \vec{a}^* &= 2\pi \frac{[\vec{b} \times \vec{c}]}{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]} \\ \vec{b}^* &= 2\pi \frac{[\vec{c} \times \vec{a}]}{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]} \\ \vec{c}^* &= 2\pi \frac{[\vec{a} \times \vec{b}]}{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Получили тройку элементарных векторов обратного пространства, Тогда вектор обратного пространства равен:

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (4)$$

где  $h, k, l$  – целые числа.

Отметим некоторые *свойства обратной решетки*:

1. Каждый вектор обратной решетки  $\vec{G}(h,k,l)$  является перпендикулярным семейству плоскостей  $(h, k, l)$  в прямом пространстве. Покажем это на примере простой кубической решетки:

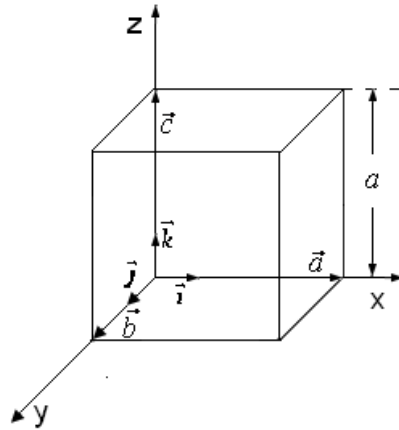


Рисунок 36 – Кубическая решетка

Найдем обратную решетку, для прямой решетки:

$$\begin{aligned} \vec{a} &= \vec{i}a + \vec{j}0 + \vec{k}0, \\ \vec{T} &= n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}, \quad \vec{b} = \vec{i}0 + \vec{j}b + \vec{k}0, \\ \vec{c} &= \vec{i}0 + \vec{j}0 + \vec{k}c. \end{aligned} \quad (5)$$

Согласно определению:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{[\vec{b} \times \vec{c}]}{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]},$$

$$[\vec{b} \times \vec{c}] = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{vmatrix} = \vec{i}a^2,$$

$$\vec{a}[\vec{b} \times \vec{c}] = a^3 = \Omega_0,$$

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{i}}{a}, \quad (6)$$

$$[\vec{c} \times \vec{a}] = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ 0 & 0 & a \\ a & 0 & 0 \end{vmatrix} = \vec{j}a^2,$$

$$\vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{j}}{a}, \quad (7)$$

$$\vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{k}}{a}. \quad (8)$$

Векторы обратной решетки имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \vec{G}_{hkl} &= h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \\ \vec{G}_{hkl} &= \frac{2\pi}{a}(h\vec{i} + k\vec{j} + l\vec{k}) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

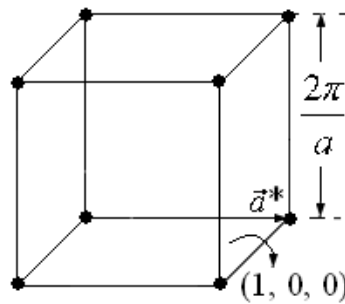


Рисунок 37 – Обратная решетка для простой кубической решетки

Из рисунков видно, что вектор обратной решетки  $\vec{a}^*$  (6), можно обозначать  $(1, 0, 0)$ .

$$\vec{G}_{100} = \frac{2\pi}{a}(1,0,0) .$$

Он является перпендикулярным семейству плоскостей  $(h, 0, 0)$ , т. е. плоскостям  $(1, 0, 0), (2, 0, 0)$ ... и т. д..

2. Межплоскостное расстояние прямой решетки равно:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} . \quad (10)$$

Рассмотрим простую кубическую решетку, для которой  $d_{100}=a$  и  $\vec{G}_{h00} = \frac{2\pi}{a}h\vec{i}$ , Подставив данный результат в (10) убедимся, что это так.

## § 9 Дифракция в кристаллах

В 1912г. Лауэ предложил рассматривать кристаллическую решетку как дифракционную. Межплоскостное расстояние в реальной решетке  $d_{hkl}$  порядка нескольких ангстрем.

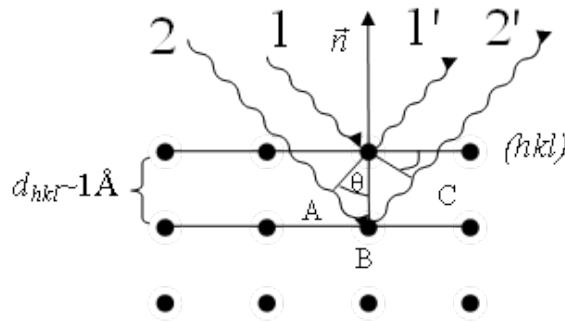


Рисунок 38 – Дифракция рентгеновских лучей

Тогда, согласно законам оптики, дифрагировать будет излучение с длиной волны порядка  $1\text{Å}$ . Такая длина волны присуща рентгеновскому излучению. Рассмотрим пучок рентгеновских лучей, направленный на конкретный кристалл. Отраженные, вследствие дифракции, пучки будут накладываться друг на друга (явление интерференции). Усиление наблюдается в том случае, когда оптическая разность хода равна целому числу волн. Найдем оптическую разность хода лучей 1 и 2:

$$\Delta = AB + BC = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Условия максимума:

$$\Delta = n\lambda, \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

Объединяя (1) и (2), получим:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

Уравнение (3) – уравнение Вульфа-Брегга.

Уравнение (3) положено в основу рентгеновской кристаллографии. Используются *характеристическое* рентгеновское излучение. Помимо рентгеновского излучения при исследовании кристаллов используются электроны и нейтроны. *Согласно теории корпускулярно-волнового дуализма электрон можно рассматривать как волну де Бройля.* Чтобы электронный пучок дифрагировал на кристаллах, длина волны де Бройля должна быть:

$$\lambda_a = \frac{h}{m_e v} \sim 1\text{Å}.$$

Тогда скорость электронов должна быть равна  $\sim 7000$  км/с.

Для дифракции нейтронного пучка необходима скорость  $\sim 4$  км/с. Кинетическая энергия таких нейтронов равна:

$$\varepsilon_n = \frac{m_n v^2}{2} \sim 0,08 \text{ эВ.}$$

Такие нейтроны называются «холодными». Нейтроны, как правило, используются для расшифровки магнитной структуры магнетиков, т.к. нейтрон имеет отличный от нуля магнитный момент и электронейтрален. Второе назначение нейтронов – исследование частот колебаний атомов кристаллов. Атомы колеблются с частотой  $\nu \sim 10^{12}$  Гц.  $h\nu$  – энергия фонона – кванта вибрационной энергии решетки. Данная энергия сравнима с энергией холодного нейтрона.

Рассмотрим дифракцию рентгеновских, электронных и нейтронных пучков при помощи обратного пространства:

Пусть  $\vec{k}$  – волновой вектор падающего излучения, а  $\vec{k}'$  – вектор отраженного излучения.

Тогда при отражении рентгеновского пучка можно сделать следующие построения:

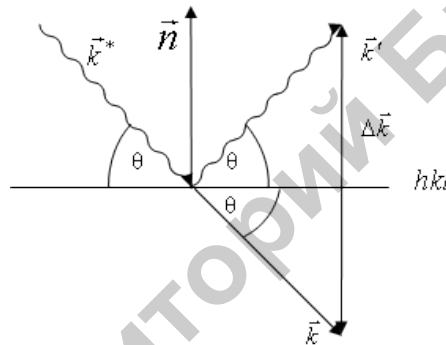


Рисунок 39 – Дифракция рентгеновских лучей

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}. \quad (4)$$

(4) – изменение волнового вектора рентгеновского излучения.

$$\vec{k} + \Delta \vec{k} = \vec{k}'.$$

Из данной фигуры видно, что:

$$|\Delta \vec{k}| = 2k \sin \theta \quad (5)$$

или

$$\Delta k = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (6)$$

Из рисунка видно, что нормаль  $\vec{n}$  и  $\Delta \vec{k}$  являются параллельными. Тогда в векторном виде (6) запишется как:

$$\Delta \vec{k} = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \cdot \vec{n}. \quad (7)$$



Воспользуемся свойством обратной решетки, а именно, что  $\vec{G}_{hkl}$  является перпендикулярным плоскостям  $(h, k, l)$ , т.е. он при этом является параллельным нормали  $\vec{n}$ . Математически это можно записать:

$$\vec{n} = \frac{\vec{G}_{hkl}}{|\vec{G}_{hkl}|}. \quad (8)$$

Подставим (8) в (7), получим:

$$\Delta \vec{k} = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \cdot \frac{\vec{G}_{hkl}}{|\vec{G}_{hkl}|}. \quad (9)$$

Воспользуемся вторым свойством обратной решетки:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}. \quad (10)$$

С учетом (10) перепишем (9) в виде:

$$\Delta \vec{k} = \frac{2}{\lambda} d_{hkl} \sin \theta \cdot \vec{G}_{hkl}. \quad (11)$$

Согласно закону Вульфа-Брегга  $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ . Тогда имеем, что:

$$\Delta \vec{k} = n\vec{G}_{hkl}. \quad (12)$$

Известно, что самым сильным является первый дифракционный максимум для  $n=1$ . С учетом (4) получим:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}_{hkl}. \quad (13)$$

Уравнение (13) описывает дифракцию при помощи векторов обратного пространства.

## § 10 Ячейка Вигнера-Зейтца. Зона Бриллюэна

Элементарную ячейку в решетке можно выбрать неоднозначно. А именно:

Один из способов построения элементарной ячейки состоит в следующем: выбираем произвольный узел кристаллической решетки. Соединим его с ближайшими соседями. Через середины данных отрезков проводим плоскости перпендикулярные данным отрезкам. Полученная ячейка является *ячейкой Вигнера-Зейтца*. Для обратной решетки ячейка Вигнера-Зейтца называется зоной Бриллюэна.

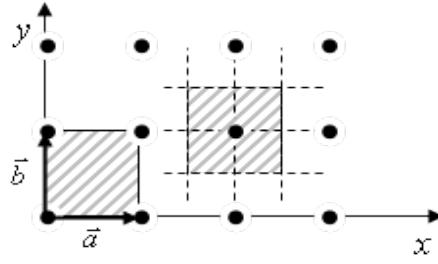


Рисунок 40 – Ячейка Вигнера-Зейтца для двумерной решетки

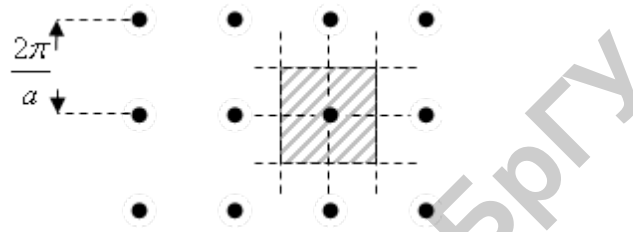


Рисунок 41 – Зона Бриллюэна для двумерной решетки

Репозиторий БрГУ

# Динамика кристаллической решетки

## § 1 Колебания атомов однородной линейной цепочки

Рассмотрим одномерную кристаллическую решетку.

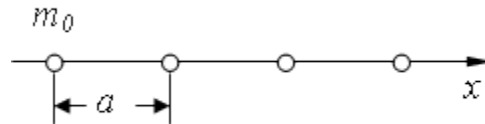


Рисунок 1 – Линейная цепочка атомов

Здесь  $m_0$  – масса атома,  $a$  – расстояние между атомами.

Будем полагать, что силы между атомами являются упругими, т.е. определяются по закону Гука:

$$F = -\beta U, \quad (1)$$

где  $U$  – смещение атома из положения равновесия,  $\beta$  – коэффициент пропорциональности.

Отметим, что в самом общем случае силы межатомного взаимодействия в кристалле, строго говоря, не являются гармоническими. А именно:

$$F = -\beta U + \gamma U^2 - \delta U^3 + \dots \quad (2)$$

Из (2) видно, что сила зависит от смещения довольно сложным образом. Величина  $\gamma U^2 - \delta U^3 + \dots$  – определяет т. н. эффекты *ангармонизма*.

Допустим, что вдоль цепочки расходуется продольная волна. Рассмотрим мгновенную фотографию расположения атомов в произвольный момент времени.

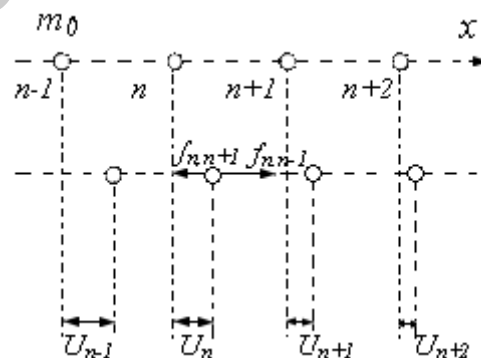


Рисунок 2 – Распространение продольной волны вдоль цепочки атомов

Определим силу действия на  $n$ -ый атом. Со стороны атомов  $n-1$  и  $n+1$  действуют силы направленные вдоль оси  $X$ . Они равны соответственно:

$$f_{n,n+1} = \beta (U_n - U_{n+1}), \quad (3)$$

$$f_{n,n-1} = \beta (U_{n-1} - U_n). \quad (4)$$

Тогда результирующая сила, действующая на  $n$ -ый атом, равна:

$$f_n = f_{n,n-1} - f_{n,n+1} = \beta (U_{n-1} + U_{n+1} - 2U_n). \quad (5)$$

Воспользуемся вторым законом Ньютона:

$$f_n = m_0 \ddot{U}_n. \quad (6)$$

Объединяя (5) и (6), получим уравнение движения в виде:

$$\beta (2U_n - U_{n-1} - U_{n+1}) + m_0 \ddot{U}_n = 0. \quad (7)$$

Т.о. можно записать уравнение движения для всех атомов. С математической точки зрения данные уравнения образуют систему дифференциальных уравнений второго порядка. Трудность решения данной системы заключается в том, что переменные каждого уравнения «переплетаются» между собой. В физике данная проблема называется *проблемой многих тел*. Выход может быть найден следующим образом: переходим от реальных атомов, взаимодействующих между собой в цепочке, к квазичастицам, которые между собой не взаимодействуют. Математически данный переход реализуется при помощи введения т.н. нормальных координат  $U_q$ :

$$U_n = \sum_q U_q e^{iqna}. \quad (8)$$

Как видно из (8) величина  $q$  имеет размерность обратного пространства.

$U_q$  – нормальная координата.

Вначале для упрощения воспользуемся одним слагаемым из (8):

$$U_n = U_q e^{iqna}. \quad (9)$$

Дифференцируя по времени получим:

$$\ddot{U}_n = \ddot{U}_q e^{iqna}$$

Найдем при помощи (9) смещение  $n-1$  и  $n+1$  атомов:

$$U_{n-1} = U_q e^{iq(n-1)a} = U_q e^{iqna} e^{-iqa}, \quad (10)$$

$$U_{n+1} = U_q e^{iqna} e^{iqa}. \quad (11)$$

Подставим (9 – 11) в (7):

$$\beta (2U_q e^{iqna} - U_q e^{iqna} e^{-iqa} - U_q e^{iqna} e^{iqa}) + m_0 \ddot{U}_q e^{iqna} = 0, \quad (12)$$

$$\beta (2U_q - U_q e^{-iqa} - U_q e^{iqa}) + m_0 \ddot{U}_q = 0,$$

$$\beta (2U_q - U_q (e^{-iqa} + e^{iqa})) + m_0 \ddot{U}_q = 0. \quad (13)$$

Воспользуемся формулой Эйлера:

$$e^{iqa} = \cos qa + i \sin qa.$$

$$\text{Тогда } \beta (2U_q - 2U_q \cos qa) + m_0 \ddot{U}_q = 0,$$

$$\beta 2U_q (1 - \cos qa) + m_0 \ddot{U}_q = 0,$$

$$1 - \cos qa = 2 \sin^2 \frac{qa}{2},$$

$$\beta 4U_q \sin^2 \frac{qa}{2} + m_0 \ddot{U}_q = 0,$$

$$\ddot{U}_q + \frac{4\beta}{m_0} \sin^2 \frac{qa}{2} U_q = 0. \quad (14)$$

Отличительная особенность данного уравнения состоит в том, что здесь нет «переплетенных» координат. Оно представляет собой уравнение движения гармонического осциллятора:

$$\ddot{X} + \omega^2 X = 0. \quad (15)$$

Сопоставляя (15) и (14), видим, что квадрат частоты:

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{m_0} \sin^2 \frac{qa}{2}. \quad (16)$$

Формула (16) определяет частоту нормальных колебаний. Получим, что частота:

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m_0}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|. \quad (17)$$

Аналогичным образом можно провести расчеты для всех слагаемых вида (8).

Представим зависимость (17) графически:

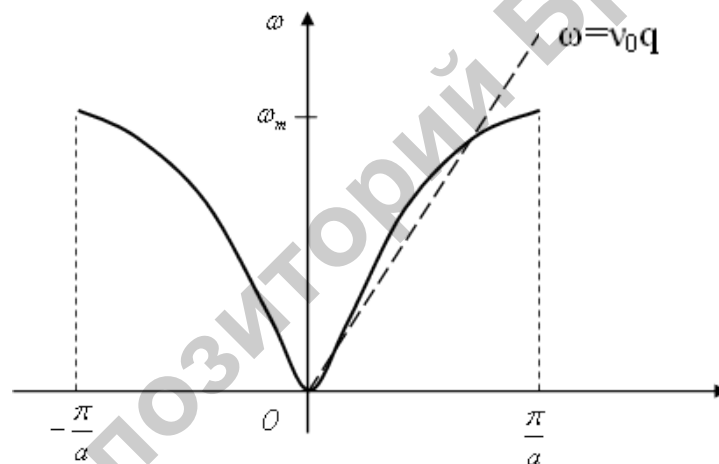


Рисунок 3 – Дисперсионные кривые частоты атомных колебаний

Из акустики известно, что скорость звука равна:

$$\begin{aligned} v &= v\lambda, \\ 2\pi v &= \frac{2\pi}{\lambda} v, \\ \omega &= v \cdot q. \end{aligned} \quad (18)$$

Для континуума имеем линейную зависимость (18).

Величина  $q$  обратного пространства называется волновым вектором.

$$q = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (19)$$

Значение  $q$  вблизи  $0$  соответствует длинноволновому колебанию. Значения  $q$  вблизи границы  $\pm \frac{\pi}{a}$  соответствуют коротковолновым колебаниям (ультразвук).

Для нашей линейной цепочки нельзя считать среду непрерывной. Она является дискретной. Видно, что для дискретной среды наблюдается отклонение от линейности (18). Данное отклонение называется *дисперсией*, а полученные кривые (17) называются дисперсионными. Причина дисперсии – дискретность среды. Для дискретной среды существуют максимальные частоты, которые соответствуют минимальным длинам волн:

$$\omega_m = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m_0}}, \quad (20)$$

$$q = \frac{\pi}{a} = \frac{2\pi}{\lambda_{\min}},$$

$$\lambda_{\min} = 2a.$$

Полученная зона для вектора обратного пространства представляет собой зону Бриллюэна для одномерной решетки.

Используя полученный результат (17), вычислим значение фазовой и групповой скорости.

2)  $V_f$  – скорость распространения фазы (фазовая скорость):

$$V_f = \frac{\omega}{q}, \quad (21)$$

$$V_f = \frac{\omega_m}{q} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|.$$

Найдем значение данной скорости в длинноволновом пределе:

$$\lim_{q \rightarrow 0} V_f = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\omega_m}{q} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\omega_m a}{2} \frac{\left| \sin \frac{qa}{2} \right|}{\frac{qa}{2}} = \frac{\omega_m a}{2}. \quad (22)$$

3)  $V_g$  – групповая скорость. Она представляет собой скорость перемещения «горба» волнового пакета:

$$V_g = \frac{d\omega}{dq},$$

$$V_g = \omega_m \left| \cos \frac{qa}{2} \right| \cdot \frac{a}{2}, \quad (23)$$

$$\lim_{q \rightarrow 0} V_g = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\omega_m a}{2} \left| \cos \frac{qa}{2} \right| = \frac{\omega_m a}{2}. \quad (24)$$

Сопоставление (22) и (24) дает, что и фазовая и групповая скорость в длинноволновой области совпадают и равны скорости звука:

$$V_f = V_g = V_{зв}. \quad (25)$$

Вычислим, используя формулу (23) значения  $V_g$  на границе зоны Бриллюэна:

$$V_g = V_g\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) = 0. \quad (26)$$

Результат (26) означает, что при распространении продольной волны с  $\lambda_{\min} = 2a$  образуется стоячая волна. При этом в случае стоячих волн передача энергии отсутствует, т.е.  $V_g = 0$ .

Отметим, что все физические эффекты, наблюдаемые для простой одномерной цепочки, наблюдаются и для трехмерных кристаллов.

## § 2 Сложная одномерная решетка

Как известно, сложная одномерная решетка представляет собой сложную следующую структуру:

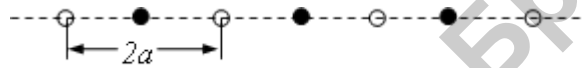


Рисунок 4 – Сложная одномерная решетка

Видно, что элементарная ячейка содержит два атома.

Проведя расчеты, аналогичные одномерной цепочке, получим следующий результат:

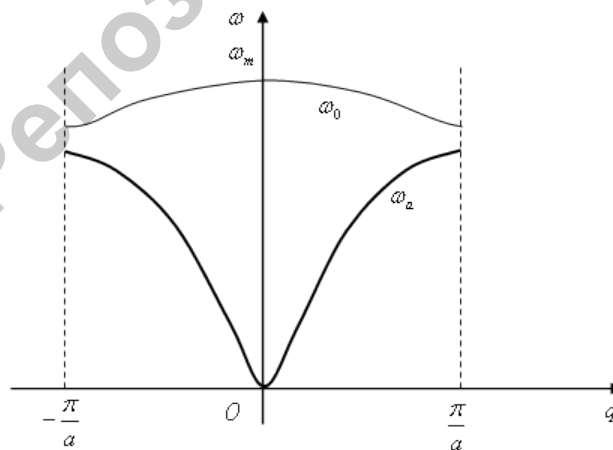
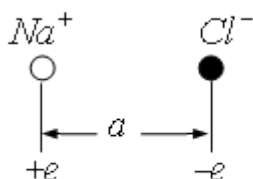


Рисунок 5 – Дисперсионные кривые для сложной одномерной решетки

Нижние дисперсионные кривые имеют такую же природу, как и в случае одномерной цепочки: они представляют частоту обычных акустических колебаний. По этой причине они называются *акустическими*.

В верхней части рисунка появились дополнительные дисперсионные кривые  $\omega$ . Выясним их физическое содержание. Элементарная ячейка содержит два разных атома или иона. Допустим, что это ионы натрия и хлора.



Видно, что они образуют диполь.

Акустические колебания можно трактовать, как колебания всей ячейки в целом, т.е. колебания центра масс. Иная ситуация для колебаний верхней дисперсионной кривой. В случае оптических колебаний, ионы в электронных ячейках колеблются навстречу друг другу, оставляя центр масс неподвижным. Это очень высокая частота, порядка  $10^{12}$  Гц, соизмеримая с частотой инфракрасного излучения.

Отметим, что в реальности атом в цепочке участвует в достаточно сложном колебательном движении, которое можно представить как суперпозицию отдельных нормальных колебаний ( $U_n = \sum_q U_q e^{iqna}$ ).

### § 3 Колебания атомов трехмерного кристалла

Рассмотрим решетку  $NaCl$ . Известно, что в трехмерном кристалле каждый атом имеет три степени свободы. С физической точки зрения это означает, что в трехмерных кристаллах могут распространяться как продольные, так и поперечные волны. При этом существует одна продольная волна и две поперечные. Результаты расчетов кривых дисперсий  $\omega(q)$  в самом общем случае выглядит следующим образом:

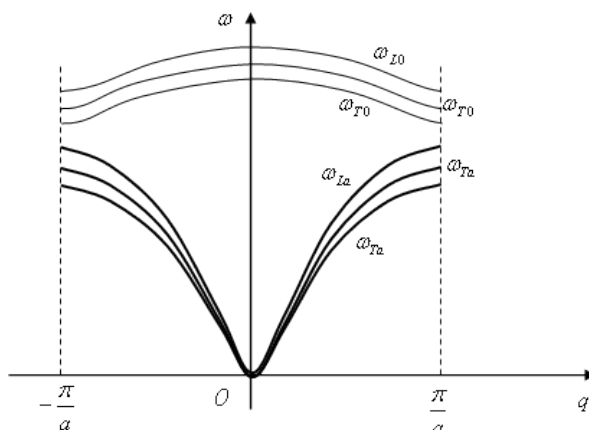


Рисунок 6 – Дисперсионные кривые частот нормальных колебаний простой трехмерной решетки



Если элементарная ячейка содержит  $n$  атомов, то общее число нормальных колебаний равно  $3n$ . Число акустических колебаний всегда постоянно  $n=3$ , тогда число оптических колебаний равно  $3n-3$ .

## § 4 Фононы

В проблеме многих тел, взаимодействующих между собой, удобным методом является переход к картине невзаимодействующих квазичастиц. При помощи введения нормальных координат мы получим так называемые нормальные колебания. Воспользуемся квантово механическим принципом соответствия: *каждому нормальному колебанию поставим в соответствие гармонический осциллятор*. Уравнение Шредингера для гармонического осциллятора решается достаточно точно, и значение энергии осциллятора определяется по формуле:

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

где  $n$  – главное квантовое число.

Описание фононов во многом является аналогичным описанию фотонов. Однако фотон является реальной частицей, существующей в вакууме, а фонон – квазичастица. При этом спин фотона равен 1. Следовательно, фононы подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна:

$$n(q) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega(q)}{kT}} - 1}. \quad (2)$$

Известно, что бозоны не подчиняются принципу запрета Паули. В одном состоянии их может находиться сколь угодно много. Число  $n$  в формуле (2) выражает среднее число бозонов в одном квантовом состоянии. Подставляя (2) в (1) получим:

$$\varepsilon_n = \left( \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega(\vec{q})}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega(\vec{q}). \quad (3)$$

Полученная энергия  $\varepsilon_n$  выражает энергию одного нормального колебания (одного гармонического осциллятора). Видим, что данная энергия является дискретной, при этом минимальная порция энергии определяется следующим образом:

$$\varepsilon_0 = \hbar\omega(\vec{q}). \quad (4)$$

Квазичастицу, которая обладает данной минимальной энергией (4) называют фононом, спин которой равен 0. Отличительной особенностью фонона является то, что он может существовать только в коллективе сильно связанных атомов. Его можно трактовать, как своего рода элементарное

возбуждение. При этом квантовое состояние для фонона задается вектором  $\vec{q}$  в обратном пространстве (зоне Бриллюэна).

Таким образом, при помощи принципа соответствия мы перешли от системы взаимодействующих атомов к системе невзаимодействующих фононов. Динамику решетки можно рассматривать при помощи *фононного газа*. Фонон можно интерпретировать как квант вибрационной энергии решетки. Вычислим данную вибрационную энергию:

$$U = \sum_{\vec{q}} \varepsilon_n(\vec{q}). \quad (5)$$

Подставляя (3) в (5) получим:

$$U = \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar\omega(\vec{q})}{e^{\frac{\hbar\omega(\vec{q})}{kT}} - 1} - \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \hbar\omega(\vec{q}). \quad (6)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{U(T)} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{U_0}$

По физическому смыслу  $U(T)$  представляет собой *внутреннюю энергию*, обусловленную *тепловыми колебаниями* решетки. Тогда теплоемкость кристалла при постоянном объеме равна:

$$C_V = \frac{dU(T)}{dT}. \quad (7)$$

Величина  $U_0$  от температуры не зависит,  $U_0$  – энергия так называемых *нулевых колебаний*. Нулевые колебания в физике играют фундаментальную роль, особенно в квантовых кристаллах – твердый гелий, твердый водород. Данные колебания можно интерпретировать только на квантовом языке (т.к. они не имеют классического аналога). А именно, при помощи соотношений неопределенностей Гейзенберга. При использовании соотношений неопределенностей Гейзенберга получим, что при низких температурах неопределенность импульса  $\Delta p_x$  мала. Тогда неопределенность  $\Delta x$  должна быть большой. Это означает, что при сколь угодно низких температурах атом является как бы «размазанным» в пространстве, благодаря наличию нулевых колебаний.

*Свойства фононного газа:*

1) Фононы не подчиняются принципу запрета Паули. В одном квантовом состоянии их может быть сколь угодно много.

2) Полное число фононов в кристалле не является постоянным, т.к. они постоянно рождаются и уничтожаются. Их число растет с ростом температуры. По этой причине для фононов не наблюдается явление Бозе-конденсации.

## § 5 Плотность фоновных состояний. Теория Дебая

Введем так называемую функцию распределения или плотность фоновных состояний  $g(\omega)$  по аналогии с функцией распределения в статистической физике:

$$f(x)dx = dW.$$

Плотность состояний  $g(\omega)$ , будучи умноженная на  $d(\omega)$ , т.е.  $g(\omega) \cdot d(\omega)$  определяет число фоновных состояний в интервале частот  $(\omega, \omega + d\omega)$ .

$$dz = g(\omega)d\omega. \quad (1)$$

Другими словами, плотность состояний  $g(\omega)$  выражает число фоновных состояний для конкретной частоты  $\omega$ . Известно, что любая функция распределения удовлетворяет условию нормировки. Если кристалл содержит  $N$  атомов, то полное число фоновных состояний будет равно  $3N$  (число нормальных колебаний). Таким образом, условие нормировки запишется следующим образом:

$$\int_0^{\infty} g(\omega)d\omega = 3N. \quad (2)$$

Рассмотрим кристалл в виде куба с ребром  $L$ :

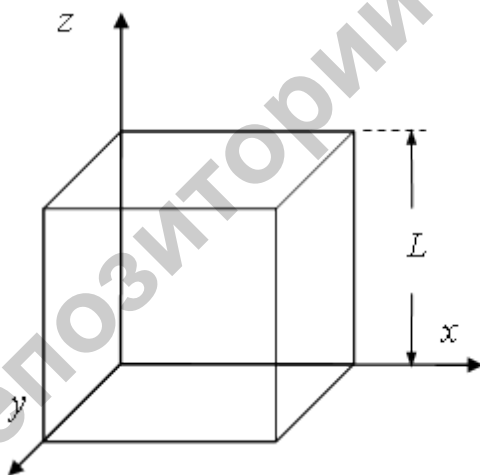


Рисунок 7 – Брусок кристалла в виде куба

Подход Дебая состоял в следующем. Он рассматривал кристалл как *континуум* (непрерывную сплошную среду). Это означает, что внутри его могут распространяться колебания с произвольной длиной волны. При возбуждении акустических волн внутри бруска бегущие волны быстро затухают. Поэтому тепловую энергию колебаний определяют стоячие волны, образующиеся при наложении падающей и отраженной волны. Из акустики известно, что усиление стоячей волны наблюдается в случае, если на рассмотренном отрезке укладывается целое число полуволн. Выберем в бруске произвольное направление длиной  $\vec{L}$  с направляющими косинусами:  $\cos\alpha$ ,  $\cos\beta$ ,  $\cos\gamma$ . Тогда для каждой проекции условие усиления стоячей волны запишется в виде:

$$\begin{cases} L \cos \alpha = q_x \frac{\lambda}{2}, \\ L \cos \beta = q_y \frac{\lambda}{2}, \\ L \cos \gamma = q_z \frac{\lambda}{2}. \end{cases} \quad (3)$$

где  $q_x, q_y, q_z$  – целые числа.

При этом  $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$ .

Возведем (3) в квадрат и просуммируем. Имеем, что

$$L^2 = \underbrace{(q_x^2 + q_y^2 + q_z^2)}_q \frac{\lambda^2}{4}. \quad (4)$$

$$L^2 = q^2 \frac{\lambda^2}{4},$$

$$q = \frac{2L}{\lambda}. \quad (5)$$

Если учесть, что внутри бруска могут распространяться волны разной длины, то целые числа  $q_x, q_y, q_z$  очень мало отличаются друг от друга. Следовательно, величину  $q$  в (5) можно считать квазинепрерывной. С другой стороны число  $q$  определяет все возможные фоновые состояния. Воспользуемся принципом соответствия: от стоячей волны перейдем к картине гармонических осцилляторов. Как видно из (3), число всевозможных стоячих волн определяется набором чисел  $q_x, q_y, q_z$ :

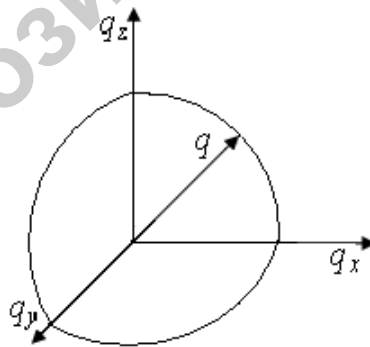


Рисунок 8 – Разрешенные фоновые состояния

Воспользуемся свойством изотропности континуума: любое направление в континууме является равновероятным (эквивалентным). В формуле (3) величины  $q_x, q_y, q_z$  заведомо положительные, поэтому вероятности отвечает только  $1/8$  часть шара радиуса  $q$ . Объем данной  $1/8$  части равен:

$$V = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot q^3 = \frac{1}{6} \pi \cdot q^3. \quad (6)$$

Как видно из (3), число всевозможных волн, следовательно и состояний, определяется набором чисел  $q_x, q_y, q_z$ . Это означает, что числа  $q_x, q_y, q_z$  определяют число возможных состояний. А именно, учитывая квазинепрерывность  $q$  и изотропность среды, найдем полное число возможных состояний в  $1/8$  части объема шара радиусом  $\frac{2L}{\lambda}$ .

$$z = \frac{1}{6} \pi q^3. \quad (7)$$

Дифференцируя (7), получим:

$$dz = \frac{1}{2} \pi q^2 dq.$$

Воспользуемся известным фактом. Для упругого континуума закон дисперсии можно представить в виде:

$$\omega = Vq. \quad (8)$$

$V$  – скорость звука,  $q$  – волновой вектор, который равен:

$$q = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (9)$$

Подставляя (8) в (9) получим, что:

$$\omega = V \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (10)$$

Сопоставим (10) и (5):

$$\lambda = \frac{2L}{q}, \quad \lambda = \frac{2\pi V}{\omega}.$$

$$\frac{2L}{q} = \frac{2\pi V}{\omega} \Rightarrow q = \frac{\omega L}{\pi V}. \quad (11)$$

Воспользуемся тем фактом, что в твердых телах могут распространяться как продольные, так и поперечные волны.

### Продольная волна

$V_L$  – скорость продольной волны.

$$q = \frac{\omega L}{\pi V_L}, \quad (12)$$

$$dq = \frac{L}{\pi V_L} d\omega. \quad (13)$$

Подставляя (12), (13) в (7), получим, что:

$$dz = \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi \omega^2 L^2}{\pi^2 V_L^2} \cdot \frac{L}{\pi V_L} d\omega = \frac{1}{2} \cdot \frac{\omega^2 L^3}{\pi^2 V_L^3} d\omega. \quad (14)$$

Введем плотность фононных состояний  $g_L$ :

$$dz = g_L(\omega) d\omega. \quad (15)$$

Сопоставляя (14) и (15), видим, что плотность фононных состояний для продольных волн:

$$g_L(\omega) = \frac{1}{2} \cdot \frac{L^3}{\pi^2 V_L^3} \omega^2. \quad (16)$$

### Поперечная волна

$V_T$  – скорость поперечной волны.

Для нахождения плотности состояний для поперечных колебаний воспользуемся тем фактом, что данных колебаний в 2 раза больше, продольных.

$$g_T(\omega) = 2g_L(\omega).$$

Подставляя в (16), получим:

$$\rho_T(\omega) = 2\rho_L(\omega) = \frac{L^3}{\pi^2 V_T^3} \omega^2. \quad (17)$$

Плотность состояний для всех колебаний:

$$g(\omega) = g_L(\omega) + g_T(\omega), \quad (18)$$

$$g(\omega) = \frac{1}{2} \cdot \frac{L^3}{\pi^2} \left( \frac{1}{V_L^3} + \frac{2}{V_L^3} \right) \omega^2. \quad (19)$$

Введем обозначение:

$$B = \frac{1}{2} \cdot \frac{L^3}{\pi^2} \left( \frac{1}{V_L^3} + \frac{2}{V_L^3} \right), \quad (20)$$

$$g(\omega) = B\omega^2. \quad (21)$$

Получили, что кривая плотности состояний (фононный спектр) имеет вид параболы:

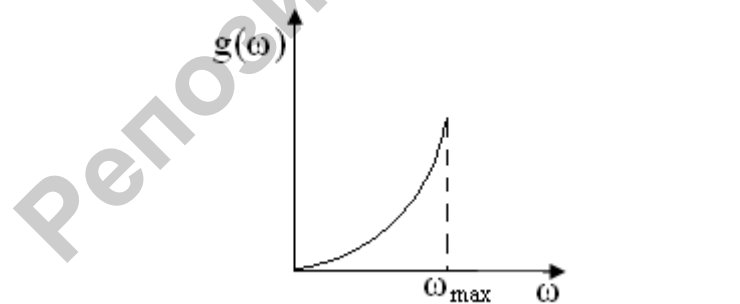


Рисунок 9 – Фононный спектр Дебая

Недостатком теории Дебая является то, что в области высоких частот или малых длин волн плотность стремится к бесконечности. Такого на практике нет. Указанный недостаток вытекает из того, что в упругом континууме могут распространяться колебания со сколь угодно малой длиной волны. В действительности ситуация выглядит иначе: в дискретной среде минимальная длина волны равна удвоенному межатомному расстоянию, а следовательно, должна существовать максимальная частота.

Известно, что фононный спектр должен удовлетворять условию нормировки:

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = 3N. \quad (22)$$

Подставим (21) в (22) имеем:

$$B \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = 3N, \quad (23)$$

$$\frac{B\omega_m^3}{3} = 3N.$$

Величина  $B$  из условия нормировки запишется следующим образом:

$$B = \frac{9N}{\omega_m^3}. \quad (24)$$

Подставляя (24) в (21), найдем, что

$$g(\omega) = \frac{9N}{\omega_m^3} \omega^2. \quad (25)$$

Для характеристики максимальной частоты Дебай ввел так называемую характеристическую температуру  $\theta$  :

$$k\theta = \hbar\omega_m, \quad (26)$$

$$\theta = \frac{\hbar\omega_m}{k}. \quad (27)$$

$\theta$  – температура Дебая.

Как видно из (26) порция энергии  $k\theta$  соответствует фонону с максимальной энергией. Согласно теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы в случае твердых тел на каждую степень свободы приходится энергия  $kT$ . Исходя из этого, можно придать физический смысл температуре Дебая (27). *Температура Дебая – это температура, начиная с которой возбуждаются все фононные состояния.*

Воспользовавшись (20) и (24), найдем температуру Дебая:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{L^3}{\pi^2} \left( \frac{1}{V_L^3} + \frac{2}{V_T^3} \right) = \frac{9N}{\omega_m^3}. \quad (28)$$

С учетом (27), получим:

$$\frac{9N\hbar^3}{k^3\theta^3} = \frac{1}{2} \cdot \frac{L^3}{\pi^2} \left( \frac{1}{V_L^3} + \frac{2}{V_T^3} \right), \quad (29)$$

$$\theta^3 = \frac{9N\hbar^3}{k^3 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{L^3}{\pi^2} \left( \frac{1}{V_L^3} + \frac{2}{V_T^3} \right)} = \frac{18N\hbar^3\pi^2}{k^3 L^3 \left( \frac{1}{V_L^3} + \frac{2}{V_T^3} \right)}, \quad (30)$$

$$\theta = \frac{\hbar}{kL} \sqrt[3]{\frac{18N\pi^2}{\left( \frac{1}{V_L^3} + \frac{2}{V_T^3} \right)}}. \quad (31)$$

Параметры, входящие в (31) можно измерить опытным путем. Число атомов в бруске можно рассчитать по следующей формуле:

$$N = \frac{m}{\mu} N_A. \quad (32)$$

Таблица 1 – Температура Дебая некоторых веществ

| Вещество                | $\theta$ (K) |
|-------------------------|--------------|
| Алмаз С                 | 1860         |
| Нитрид бора $\beta$ -BN | 1700         |
| Si                      | 645          |
| GaAs                    | 362          |
| Au                      | 165          |
| Al                      | 402          |
| Cu                      | 332          |
| Ag                      | 214          |
| NaCl                    | 320          |

Как видно из таблицы 1, температура Дебая определяется упругими свойствами вещества. А именно, чем больше модуль Юнга и выше скорость звука, тем больше температура Дебая. Для металлов, в частности, при комнатной температуре возбуждаются колебания для всех возможных частот.

## § 6 Термодинамические свойства кристаллов

Имея в наличии фононный спектр  $g(\omega)$ , можно провести расчет внутренней энергии  $U$ , обусловленной колебательными движениями атомов, энтропию  $S$ , энтальпию  $H$ , а также свободную энергию  $F$ .

Внутренняя энергия (вибрационная) равна:

$$U = \int_0^{\omega_m} g(\omega) \bar{\varepsilon}(\omega) d\omega, \quad (1)$$

$$\text{где } \bar{\varepsilon} = \left( n(\omega) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega. \quad (2)$$

Здесь  $\bar{\varepsilon}$  является средней энергией осциллятора с частотой  $\omega$ .

$n(\omega)$  – среднее число частиц (фононов) в состоянии с частотой  $\omega$ .

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}. \quad (3)$$

Здесь (3) – формула Бозе-Эйнштейна.

По физическому смыслу  $n(\omega)$  выражает число фононов в состоянии с данной частотой  $\omega$ ,  $\bar{\varepsilon}$  – энергия всех фононов с данной частотой. Умножая  $\bar{\varepsilon} \cdot g(\omega)$ , получим энергию всех осцилляторов (стоячих волн) с частотой  $\omega$ . Подставляя (3) в (2), а затем в (1), получим:



$$U = \int_0^{\omega_m} \frac{g(\omega) \hbar \omega}{e^{kT} - 1} d\omega + \int_0^{\omega_m} \frac{1}{2} g(\omega) \hbar \omega d\omega, \quad (4)$$

$$g(\omega) = \frac{9N}{\omega_m^3} \omega^2. \quad (5)$$

В качестве фононного спектра будем искать фононный спектр Дебая. Видно, что внутренняя энергия (4) состоит из двух слагаемых. Первое зависит от температуры:

$$U(T) = \int_0^{\omega_m} \frac{g(\omega) \hbar \omega}{e^{kT} - 1} d\omega. \quad (6)$$

Второе не зависит от температуры.

$$U_0 = \int_0^{\omega_m} \frac{1}{2} g(\omega) \hbar \omega d\omega. \quad (7)$$

Второе слагаемое выражает энергию нулевых колебаний, первое слагаемое – вибрационную энергию, измеряемую на опыте.

Подставим (5) в (7):

$$1. U_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{9N}{\omega_m^3} \hbar \int_0^{\omega_m} \omega^3 d\omega = \frac{9}{2} \frac{N\hbar \omega_m^4}{\omega_m^3 \cdot 4} = \frac{9}{8} N\hbar \omega_m = \left| \theta = \frac{\hbar \omega_m}{k} \right| = \frac{9}{8} N\hbar \frac{k\theta}{\hbar} = \frac{9}{8} Nk\theta, \quad (8)$$

$$U_0^m = \frac{9}{8} kN_A \theta = \frac{9}{8} k\theta. \quad (9)$$

Рассмотрим энергию нулевых колебаний для одного моля алмаза (12 г):

$$U_0^m = \frac{9}{8} \cdot 8,31 \cdot 1,86 \cdot 10^3 = 17,38 \text{ (кДж)}.$$

2. Рассчитаем энергию тепловых колебаний. Подставляя (5) в (6), получим:

$$U(T) = \frac{9N}{\omega_m^3} \hbar \int_0^{\omega_m} \frac{\omega^3}{e^{kT} - 1} d\omega = \left[ \begin{array}{l} x = \frac{\hbar \omega}{kT}; d\omega = \frac{kT}{\hbar} dx; \\ \omega = \frac{kT}{\hbar} x; x_m = \frac{\hbar \omega_m}{kT} = \frac{\theta}{T} \end{array} \right] = \frac{9N\hbar}{\omega_m^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 x^3 \frac{kT}{\hbar} dx}{e^x - 1} =$$

$$= \frac{9N\hbar^3}{k^3 \theta^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{9NT^4}{\theta^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

$$U(T) = \frac{9NT^4 k}{\theta^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (10)$$

$$U^m(T) = \frac{9RT^4}{\theta^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (11)$$

## § 7 Теплоемкость твердых тел. Закон кубов Дебая

Воспользуемся для величины внутренней энергии формулой:

$$U(T) = \frac{9N}{\omega_m^3} \hbar \int_0^{\omega_m} \frac{\omega^3}{e^{kT} - 1} d\omega. \quad (1)$$

$$C_V = \frac{dU(T)}{dT}. \quad (2)$$

Подставляя (1) в (2), получим:

$$C_V = \frac{9N\hbar}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \omega^3 \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{e^{kT} - 1} \right) d\omega, \quad (3)$$

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{1}{e^{kT} - 1} \right) = \frac{-e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \left( -\frac{\hbar\omega}{kT^2} \right)}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} = \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \cdot \frac{\hbar\omega}{kT^2}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2}. \quad (4)$$

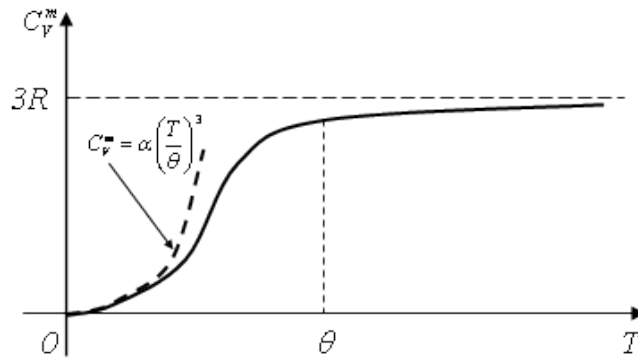
Подставим (4) в (3):

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{9N\hbar}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \omega^3 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \frac{\hbar\omega}{kT} \frac{1}{T}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} d\omega = \left[ \begin{array}{l} x = \frac{\hbar\omega}{kT}; d\omega = \frac{kT}{\hbar} dx; \\ \omega = \frac{kT}{\hbar} x; x_m = \frac{\theta}{T} \end{array} \right] = \\ &= \frac{9Nk}{\omega_m^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{k^3 T^3}{\hbar^3} x^3 \frac{e^x x \frac{1}{T} kT}{\left( e^{kT} - 1 \right)^2} \frac{kT}{\hbar} dx = \frac{9N\hbar}{\omega_m^3} \frac{k^4 T^3}{\hbar^4} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{e^x x^4}{\left( e^{kT} - 1 \right)^2} dx = \left[ \omega = \frac{k\theta}{T} \right] = \\ &= \frac{9N\hbar^4 k^4 T^3}{k^3 \theta^3 \hbar^4} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{e^x x^4}{\left( e^{kT} - 1 \right)^2} dx = 9Nk \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{e^x x^4}{\left( e^{kT} - 1 \right)^2} dx. \end{aligned} \quad (5)$$

Получим:

$$C_V^m = 9R \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{e^x x^4}{\left( e^{kT} - 1 \right)^2} dx. \quad (6)$$

Если численно провести расчеты для одного моля теплоемкости, получим такую зависимость:



Согласно классической теории Дюлонга-Пти имеем, что:

$$C_V^m = 3R. \quad (7)$$

В отличие от классической, теория Дебая дает, что при  $T \rightarrow 0$  молярная теплоемкость  $C_V^m \rightarrow 0$ . Только при высоких температурах  $C_V^m$  стремится к классическому значению  $3R$ . Полученный результат хорошо согласуется с опытными данными. Отметим, что теория Дебая впервые объяснила поведение теплоемкости твердых тел при низких температурах.

1. Вычислим  $C_V^m$  при низких температурах, т.е. когда  $x \gg 1$ .

Рассмотрим формулу для  $U^m(T)$ :

$$U^m(T) = \frac{9RT^4}{\theta^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Устремим  $\frac{\theta}{T} \rightarrow \infty$ , тогда данный интеграл можно вычислить как интеграл Пуассона:

$$U^m(T) = \frac{9RT^4}{\theta^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{9RT^4}{\theta^3} \cdot \frac{\pi^4}{15} = \frac{3RT^4 \pi^3}{5\theta^3}.$$

Тогда выражение для  $C_V^m$  переписывается:

$$C_V^m = \frac{dU^m}{dT} = \frac{12}{5} R \pi^4 \left( \frac{T}{\theta} \right)^3.$$

Обозначим:  $\alpha = \frac{12}{5} R \pi^4$ , получим:

$$C_V^m = \alpha \left( \frac{T}{\theta} \right)^3. \quad (8)$$

Получим, что при низких температурах теплоемкость рассчитывается согласно кубическому закону, т.н. закону «кубов» Дебая.

Рассмотрим случай высоких температур, т.е.  $x \ll 1$ .

$$U^m(T) = \frac{9RT^4}{\theta^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Разложим  $e^x$  в ряд:

$$e^x \approx 1 + x + \dots \quad (9)$$

Получим, что:

$$U^m(T) = \frac{9RT^4}{\theta^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{1+x-1} = \frac{9RT^4}{\theta^3} \frac{1}{3} \left( \frac{\theta}{T} \right)^3 = 3RT.$$

Тогда выражение для  $C_V^m$  переписывается:

$$C_V^m = \frac{dU(T)}{dT} = 3R. \quad (10)$$

Имеем, что при высоких температурах выполняется закон Дюлонга-Пти.

Репозиторий БрГУ

# Электронная структура твердых тел

## §1. Модель свободных электронов

Модель свободных электронов используется для объяснения ряда свойств металлов, валентные электроны которых можно считать свободными. При этом теория является сугубо квантовой, т.к. использует при этом квантовую статистику Ферми-Дирака.

Введем понятие *фазового пространства*. Фазовое пространство – это абстрактно пространство обобщенных координат и импульсов. Оно вводится с целью определения (фиксации) микроскопического состояния системы. Микросостояние системы определяется заданием координат и проекций импульсов всех частиц, входящих в систему:

$$\left\{ \begin{array}{l} (x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N), \\ (p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, \dots, p_{xN}, p_{yN}, p_{zN}). \end{array} \right. \quad (1)$$

Для одной частицы элементарный объем фазового пространства запишется следующим образом:

$$d\Gamma = \underbrace{dx dy dz}_{dV} \underbrace{dp_x dp_y dp_z}_{d^3\vec{p}}. \quad (2)$$

Как видно из (2), для одного электрона фазовое пространство является шестимерным. Оно содержит подпространство координат и подпространство импульсов:

$$d\Gamma = dV d^3 p. \quad (3)$$

Однако, при переходе к сугубо квантовым объектам (электронам), появляется трудность, связанная с невозможностью одновременного точного определения координат и импульсов. Вследствие соотношения неопределенностей Гейзенберга:

$$\begin{cases} \Delta x \Delta p_x \geq h, \\ \Delta y \Delta p_y \geq h, \\ \Delta z \Delta p_z \geq h. \end{cases} \quad (4)$$

$$\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \geq h^3, \quad (5)$$

$$\underbrace{\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}_{\Gamma_{\min}} = h^3. \quad (6)$$

В левой части находится минимальный объем фазового пространства для одной частицы, который получил название *квантовой ячейки*.

Формула  $\Gamma_{\min} = h^3$  используется в квантовой статистике для подсчета числа микросостояний. А именно, на одно микросостояние выпадает ячейка  $h^3$ . Тогда в элементе фазового пространства  $d\Gamma$  будет находиться число состояний  $d\Omega$ , равное  $d\Omega = \frac{d\Gamma}{h^3}$ .

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{h^3}. \quad (7)$$

Модель свободных электронов основана на следующих приближениях:

1. Адиабатическое приближение. Оно предполагает, что электрон перемещается в поле неподвижных ядер. Данное приближение основывается на следующем. Средняя скорость ядер равна:  $V_{яд} \approx 1 \frac{км}{с}$ . При этом средняя скорость электронов существенно больше:

$$V_{эл} \approx 1000 \frac{км}{с}.$$

Сопоставление этих данных дает основание полагать, что электрон перемещается в поле неподвижных ядер.

2. Приближение идеального газа. Потенциальная энергия, обусловленная кулоновским отталкиванием, существенно меньше кинетической энергии электронов.

3. Приближение потенциальной ямы. Электрон находится в т.н. потенциальной яме.

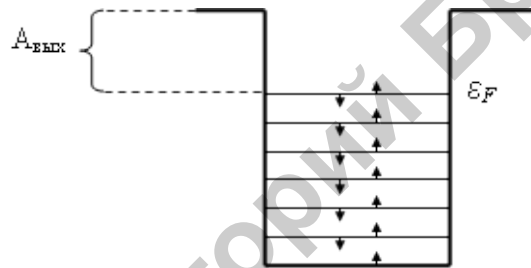


Рисунок 1 – Потенциальная яма для свободных электронов

На каждом энергетическом уровне находится только два электрона с противоположно направленными спинами, вплоть до самого высшего уровня  $\varepsilon_F$  – уровня Ферми. Расстояние от уровня Ферми до потолка потенциальной ямы и есть работа выхода  $A_{вых}$  электрона из металла (явление фотоэффекта).

Таким образом, модель свободных электронов представляет собой по существу модель "желе". "Желе" – это неподвижно заряженные ионы, в поле которых перемещаются валентные электроны. Электроны в указанной модели подчиняются статистике Ферми-Дирака:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}} + 1}. \quad (8)$$

Функция  $f(\varepsilon)$  определяет среднее число фермионов в одном квантовом состоянии. Все фермионы подчиняются принципу запрета Паули (в одном состоянии не может находиться более одного фермиона), т.е. функция  $f$  принимает значение от 0 до 1.

При  $T=0$  К функция (8) представляет собой т.н. прямоугольник:

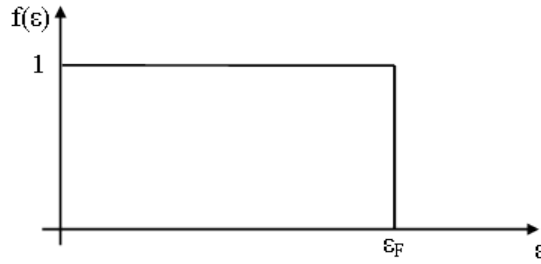


Рисунок 2 – Функция распределения Ферми-Дирака для  $T=0$

С физической точки зрения это означает, что при 0 К все состояния, включая  $\varepsilon_F$ , заняты. Состояния, для которых  $\varepsilon > \varepsilon_F$  – свободные.

При  $T \neq 0$  [функция распределения Ферми-Дирака](#) имеет вид:

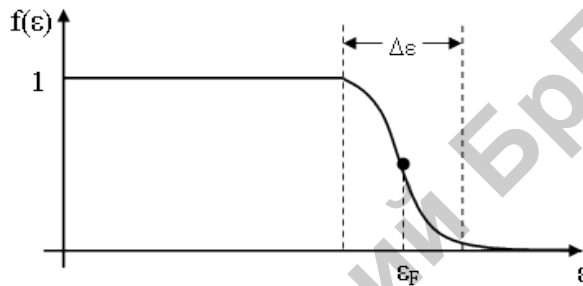


Рисунок 3 – Функция распределения Ферми-Дирака для ненулевой температуры

Разность потенциалов обусловлена тем, что электроны вблизи уровня Ферми вследствие теплового возбуждения переходят на более высокие энергетические уровни.

Область размытия  $\Delta \varepsilon \approx kT$ . При комнатных температурах  $kT \approx 0,025 \text{ эВ}$ . Для меди  $\varepsilon_F(\text{Cu}) \approx 7,1 \text{ эВ}$ . Заметим, что именно те электроны, которые находятся вблизи уровня  $\varepsilon_F$  в интервале  $\Delta \varepsilon$ , определяют физические свойства металлов (электропроводность, теплоемкость, теплопроводность). Отметим, что электронный газ в металлах является *вырожденным* – газ, т.к. он подчиняется квантовой статистике Ферми-Дирака.

Рассчитаем при помощи квантовой статистики величину  $\varepsilon_F$ . Для этого воспользуемся ранее полученной формулой:

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{h^3}.$$

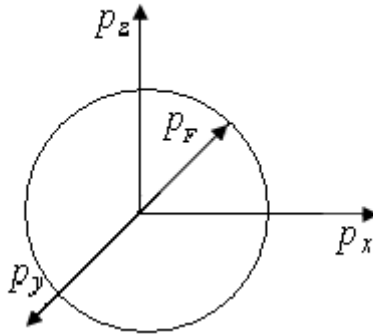


Рисунок 4 – Занятые состояния в подпространстве импульсов

В подпространстве импульсов выделим шар радиусом  $p_F$ . Это пространство является изотропным, т.к. любое направление импульса является равновероятным. С точки зрения математики это означает, что имеет значение только модуль вектора  $\vec{p}$ . Получим, что

$$d\Gamma = dV d^3 \vec{p},$$

$$d^3 \vec{p} = dp_x dp_y dp_z = p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi,$$

$$0 \leq \theta \leq \pi,$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

Усредняя по сферическим координатам, получим, что  $d^3 \vec{p} = 4\pi p^2 dp$ .

Эту формулу получим, дифференцируя объем шара:  $d^3 p = d(\frac{4}{3}\pi p^3)$ .

$$\text{Имеем, что } d\Gamma = dV 4\pi p^2 dp. \quad (9)$$

Подставим (9) в (7), получим:

$$d\Omega = \frac{1}{h^3} 4\pi p^2 dp dV \quad (10)$$

Вычислим число электронов для всех квантовых ячеек внутри шара.

Воспользуемся статистикой Ферми-Дирака (8):

$$T = 0: f(\varepsilon) = 1, \varepsilon \leq \varepsilon_F,$$

$$f(\varepsilon) = 0, \varepsilon > \varepsilon_F.$$

Число электронов для числа состояний  $d\Omega$  равно:

$$dN = f(\varepsilon) d\Omega. \quad (11)$$

Внесем поправку применительно к фазовому объему. А именно, на каждом уровне имеем два электрона с разными спинами. Получим, что

$$dN = 2f(\varepsilon) d\Omega,$$

$$dN = 2f(\varepsilon) \frac{4}{h^3} \pi p^2 dp dV. \quad (12)$$

Учтем, что при  $T=0$  К  $f(\varepsilon) = 1$  в интересующей нас области  $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_F$ .



$$\text{Тогда } dN = \frac{8}{h^3} \pi p^2 dp dV. \quad (13)$$

Будем полагать, что в подпространстве импульсов все состояния заняты, вплоть до  $p_F$ .

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}. \quad (14)$$

Проинтегрируем (13) по всему фазовому объему.

$$N = \frac{8\pi}{h^3} V \int_0^{p_F} p^2 dp, \quad (15)$$

где  $V$  – объем, занимаемый газом.

Подчеркнем, что при интегрировании учитывается тот факт, что электроны не взаимодействуют друг с другом. Интегрирование можно проводить для каждого электрона независимо. Имеем, что

$$\begin{aligned} N &= \frac{8\pi V p_F^3}{h^3 3}, \\ n &= \frac{N}{V} = \frac{8\pi p_F^3}{h^3 3}, \\ p_F &= \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} h. \end{aligned} \quad (16)$$

Как видно из полученного результата, импульс Ферми зависит только от концентрации электронного газа.

$$p_F = \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} 2\pi \hbar. \quad (17)$$

Подставляя (16) в (14), получим:

$$\varepsilon_F = \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2m}. \quad (18)$$

Физический смысл  $\varepsilon_F$ : уровень Ферми – это максимальная кинетическая энергия при  $T=0$  К. В частности, для меди имеем:

$$n = 8,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3} \Rightarrow \varepsilon_F = 7,1 \text{ эВ}.$$

## §2. Электронный энергетический спектр для свободных электронов

Чтобы получить электронный спектр (зависимость энергии от импульса), надо решить стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}). \quad (1)$$

В общем случае волновая функция  $\psi$  является многоэлектронной, т.е.

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (2)$$

В нашей модели электроны не взаимодействуют друг с другом на расстоянии, а, следовательно, каждый электрон можно рассматривать независимо от других. Это дает основание использовать одноэлектронное приближение. А именно, полагаем, что электрон движется во *внешнем эффективном поле*, создаваемом ядрами и остальными электронами.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}). \quad (3)$$

Если воспользоваться приближением потенциальной ямы, то эффективный потенциал можно считать постоянным:  $V_{eff}(\vec{r}) = const$ . Эту постоянную в целях удобства можно считать равной нулю. Тогда

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2. \quad (4)$$

Подставим (4) в (1), имеем:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}). \quad (5)$$

Будем искать решение в виде плоской волны:

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}N, \quad (6)$$

где  $\vec{k}$  – волновой вектор электрона в металле,  $N$  – нормировочный множитель.

Отметим, что электрон, согласно теории корпускулярно-волнового дуализма, представляет волну де Бройля.

Рассмотрим брусок металла в виде куба.

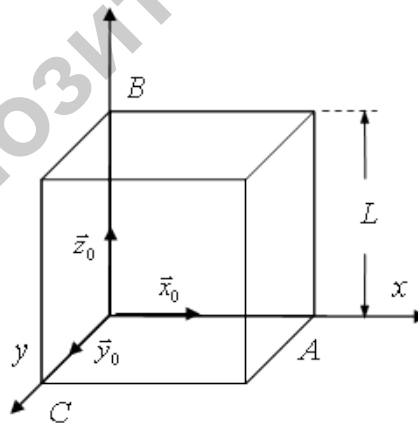


Рисунок 5 – Брусок металла в виде куба

Волновая функция должна удовлетворять условию нормировки:

$$N^2 \int_V \psi(\vec{r})\psi^*(\vec{r})dV = 1. \quad (7)$$

С физической точки зрения (7) означает, что вероятность нахождения отдельного электрона в бруске является вероятностью достоверного события.

$$N^2 \int_{L^3} e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{-i\vec{k}\vec{r}} dV = 1,$$

$$N = \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}}, \quad (8)$$

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}} e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (9)$$

Подставим (9) в (5):

$$\left\{ \begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \\ \vec{k}\vec{r} &= k_x x + k_y y + k_z z. \end{aligned} \right. \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{Имеем, что } \nabla^2 \psi(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\vec{r}} i^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) e^{i\vec{k}\vec{r}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Сопоставим (5) и (11):

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}_{k^2}. \quad (12)$$

$$\text{Окончательно получим, что } \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (13)$$

Таким образом, в модели свободных электронов каждое состояние электрона фиксируется заданием волнового вектора  $\vec{k}$ :

$$\vec{k} = \vec{x}_0 k_x + \vec{y}_0 k_y + \vec{z}_0 k_z, \quad (14)$$

где  $\vec{x}_0, \vec{y}_0, \vec{z}_0$  – орты.

Воспользуемся циклическими условиями Борна-Кармана:

$$\left\{ \begin{aligned} \psi(x, y, z) &= \psi(x, y, z + L), \\ \psi(x, y, z) &= \psi(x, y + L, z), \\ \psi(x, y, z) &= \psi(x + L, y, z). \end{aligned} \right. \quad (15)$$

С точки зрения физики это означает, что вероятность нахождения электрона, к примеру, в точке 0, такая же, как и в точках А, В, С. Это означает, что электрон является делокализованным в бруске металла.

В (15) подставим уравнение плоской волны.

$$e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = e^{i(k_x x + k_y y + k_z (z + L))}.$$

$$\text{Равенство экспонент означает равенство показателей. Имеем, что} \\ i(k_x x + k_y y + k_z z) = i(k_x x + k_y y + k_z (z + L)), \quad (16)$$

$$\left\{ \begin{aligned} 1 &= e^{ik_z L}, \\ 1 &= e^{ik_y L}, \\ 1 &= e^{ik_x L}. \end{aligned} \right. \quad (17)$$

Решая (17), получим:

$$\begin{cases} k_x L = 2\pi n_x, \\ k_y L = 2\pi n_y, \\ k_z L = 2\pi n_z, \end{cases}$$

где  $n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, 3, \dots$  (18)

$$\begin{cases} k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \\ k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \\ k_z = \frac{2\pi}{L} n_z. \end{cases} \quad (19)$$

Подставляя (19) в (13), получим:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (20)$$

Если учесть, что  $n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, 3, \dots$  – набор целых чисел, получим, что энергетический спектр (20), строго говоря, является дискретным. А именно, в подпространстве чисел  $k_x, k_y, k_z$  каждое состояние фиксируется в виде точки. Рис.6.

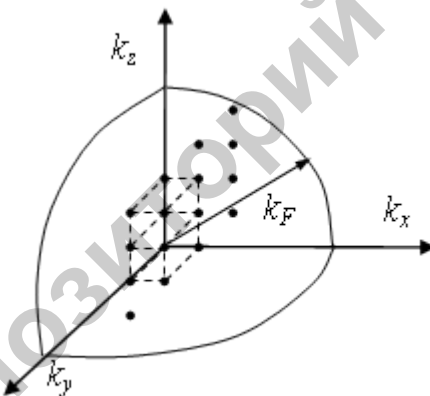


Рисунок 6 – Квантовые состояния свободных электронов

Найдем минимальное расстояние между данными точками.

$$\Delta \varepsilon_{\min} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{L^2} \cdot 1 = |L = 1 \text{ см}| \approx 10^{-14} \text{ эВ}.$$

Учтем, что  $\varepsilon_F = 7,1 \text{ эВ}$ .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что энергетические зазоры между отдельными состояниями в  $k$  пространстве пренебрежительно малы по сравнению с максимальной кинетической энергией  $\varepsilon_F$ . В таком случае спектр называется *квазинепрерывным*. Он имеет вид параболы (рисунок 7).

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \quad (21)$$

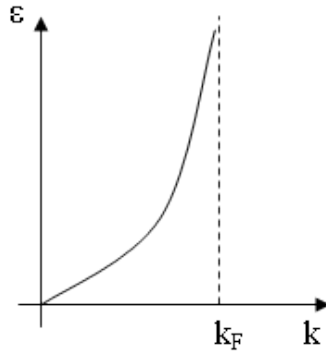


Рисунок 7 – Энергетический спектр свободных электронов

Найдем максимальное значение волнового вектора. При этом покажем, что плоская волна является собственной функцией оператора импульса.

Оператор импульса имеет вид:

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla},$$

$$\vec{\nabla} = \vec{x}_0 \frac{\partial}{\partial x} + \vec{y}_0 \frac{\partial}{\partial y} + \vec{z}_0 \frac{\partial}{\partial z}.$$

$$\text{Тогда } \vec{\nabla} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = e^{i\vec{k}\vec{r}} (ik_x \vec{x}_0 + ik_y \vec{y}_0 + ik_z \vec{z}_0).$$

$$\hat{p} e^{i\vec{k}\vec{r}} = \hbar (k_x \vec{x}_0 + k_y \vec{y}_0 + k_z \vec{z}_0) e^{i\vec{k}\vec{r}}.$$

Собственные значения импульса равны.

$$\vec{p} = \hbar (k_x \vec{x}_0 + k_y \vec{y}_0 + k_z \vec{z}_0).$$

В физике твердого тела величина  $\vec{p}$  получила название *квазиимпульса*. Квазиимпульс Ферми равен:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}. \quad (22)$$

$$p_F = \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} 2\pi \hbar = \hbar k_F,$$

$$\text{где } k_F = \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} 2\pi = (3n\pi^2)^{\frac{1}{3}},$$

$$k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n}. \quad (23)$$

В частности, для меди  $k_F = 1,36 \text{ \AA}^{-1}$ .

### §3. Электронная теплоемкость металлов

Металлы помимо решеточной теплоемкости, обусловленной колебаниями атомов, обладают дополнительной электронной теплоемкостью. А именно, газ свободных электронов дает соответствующий вклад в общую теплоемкость. Рассчитаем величину данного вклада.

**a) Классическая теория**

Известно, что классическая теория теплоемкости основана на теореме о равнораспределении энергии по степеням свободы: на одну степень свободы приходится кинетическая энергия:

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} kT . \quad (1)$$

Средняя кинетическая энергия одного электрона равна:

$$\overline{\varepsilon_0} = 3\varepsilon_0 .$$

Имеем, что

$$\overline{\varepsilon_0} = \frac{3}{2} kT . \quad (2)$$

Для системы, состоящей из  $N$  электронов, полная кинетическая энергия:

$$E = N\overline{\varepsilon_0} . \quad (3)$$

Величина (3) – это внутренняя энергия электронной подсистемы, которая равна:

$$E = \frac{3}{2} kNT . \quad (4)$$

Тогда теплоемкость при  $V = const$  равна:

$$C_V = \left( \frac{dE}{dT} \right)_{N,V} - \text{теплоемкость электронной подсистемы}$$

$$\text{или } C_V = \frac{3}{2} Nk . \quad (5)$$

Имеем, что теплоемкость электронной подсистемы постоянна и не зависит от температуры. Этот результат противоречит опыту, согласно которому, теплоемкость электронной подсистемы пропорциональна температуре:

$$C_V^{\text{эксп}} = \alpha T . \quad (6)$$

Данное противоречие объясняется тем, что электронная подсистема является сугубо квантовой. Классические законы здесь неприменимы.

**b) Квантовая теория**

Воспользуемся элементами квантовой статистики. Известно, что число электронов для числа состояний  $d\Omega$  определяется формулой:

$$dN = 2d\Omega f(\varepsilon) , \text{ где } f(\varepsilon) - \text{функция распределения Ферми-Дирака.} \quad (7)$$

Число состояний равно:

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{h^3} = \frac{4\pi\rho^2 dp dV}{h^3} . \quad (8)$$

Функция распределения Ферми-Дирака имеет вид:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} , \text{ где } \mu - \text{химический потенциал.} \quad (9)$$

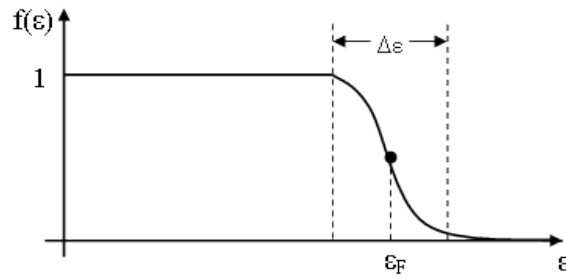


Рисунок 8 – Функция распределения Ферми-Дирака

С увеличением температуры граница в окрестности уровня Ферми «размывается», т.е. электроны переходят на более высокие возбужденные уровни в результате теплового возбуждения. Ширина размытости  $\Delta\varepsilon \approx 2kT$  и по отношению к уровню Ферми она составляет примерно 1%, т.е.  $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_F} \approx 0.01$ .

Это обозначает, что примерно 1% от общего числа свободных электронов участвует в процессах переноса. Т.к. с увеличением температуры граница раздела (9) размывается, то уровень Ферми  $\varepsilon_F$  указывает лишь место «старой» границы ( $T=0$ ). По этой причине в самом общем случае в распределении (9) используется т.н. химический потенциал  $\mu$ . При этом химический потенциал  $\mu$  зависит от температуры.

Подставим (8) и (9) в (7), получим:

$$dN = 2 \frac{4\pi p^2 dp dV}{h^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}, \text{ где} \quad (10)$$

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

$$p = \sqrt{2m\varepsilon},$$

$$dp = \frac{1}{2} \sqrt{2m\varepsilon}^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon.$$

$$\text{Тогда } dN = \frac{8\pi}{h^3} 2m\varepsilon \frac{1}{2} \sqrt{2m} \cdot \varepsilon^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon \frac{dV}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon dV \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}.$$

Т.к. подынтегральная формула не зависит от объема, а только от энергии и температуры, то разумно сразу проинтегрировать по  $dV$ . Получим

$$dN = \frac{4\pi (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}. \quad (11)$$

$$\text{Введем обозначение: } A = \frac{4\pi (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}.$$

Тогда  $dN = AV \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}$ . (12)

Полное число частиц получим интегрированием формулы (12):

$$N = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}. \quad (13)$$

Энергия  $dE$  данной электронной подсистемы равна:

$$dE = \varepsilon \cdot dN.$$

Учитывая (12), получим:

$$dE = AV \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}. \quad (14)$$

Энергия электронной системы равна:

$$E = AV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}. \quad (15)$$

Введем обозначение:

$$I_{\frac{1}{2}} = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}, \quad (16)$$

$$I_{\frac{3}{2}} = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}.$$

Указанные интегралы аналитически не вычисляются, их можно вычислить только численно. Ограничимся низкими температурами.

$$\frac{kT}{\mu} \ll 1. \quad (17)$$

Приближение (17) допустимо, т.к. температура вырождения электронного газа порядка  $\sim 10^4$  К. При комнатной температуре электронный газ в металлах заведомо удовлетворяет неравенству (17), т.е. данный газ является сильно вырожденным.

В общем виде интегралы (16) запишутся в виде:

$$I_j(x_0) = \int_0^{\infty} \frac{x^j dx}{e^{x-x_0} + 1}. \quad (18)$$

С учетом (17) интеграл (18) имеет вид:

$$I_j(x_0) \approx \frac{x_0^{j+1}}{j+1} \left( 1 + \frac{\pi^2 j(j+1)}{6x_0^2} + \dots \right). \quad (19)$$

$$\text{Тогда } I_{\frac{1}{2}} = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} = \left[ x = \frac{\varepsilon}{kT}; x_0 = \frac{\mu}{kT}; \varepsilon = xkT; d\varepsilon = kTdx \right] =$$



$$\begin{aligned}
&= \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{1}{2}} kT dx}{e^{x-x_0} + 1} = (kT)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^{x-x_0} + 1} \approx (kT)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\mu}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} \left( 1 + \frac{\pi^2 \frac{3}{4}}{6 \frac{\mu^2}{kT^2}} \right) = \\
&= \frac{2}{3} \mu^{\frac{3}{2}} \left( 1 + \frac{\pi^2 k^2 T^2}{8 \mu^2} \right). \tag{20}
\end{aligned}$$

Аналогично

$$\begin{aligned}
I_{\frac{3}{2}} &= \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} = \left[ x = \frac{\varepsilon}{kT}; x_0 = \frac{\mu}{kT}; \varepsilon = xkT; d\varepsilon = kT dx \right] = \\
&= \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}} kT dx}{e^{x-x_0} + 1} = (kT)^{\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^{x-x_0} + 1} \approx (kT)^{\frac{5}{2}} \left( \frac{\mu}{kT} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{5}{2} \left( 1 + \frac{15 \pi^2 (kT)^2}{4 \cdot 6 \mu^2} \right) = \\
&= \frac{2}{5} \mu^{\frac{5}{2}} \left( 1 + \frac{\pi^2 k^2 T^2 5}{8 \mu^2} \right). \tag{21}
\end{aligned}$$

Тогда число электронов  $N$  и энергия  $E$  равны соответственно:

$$N = AV \frac{2}{3} \mu^{\frac{3}{2}} \left( 1 + \frac{\pi^2 k^2 T^2}{8 \mu^2} \right), \tag{22}$$

$$E = AV \frac{2}{5} \mu^{\frac{5}{2}} \left( 1 + \frac{\pi^2 k^2 T^2 5}{8 \mu^2} \right). \tag{23}$$

Разделив (23) на (22), получим:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \mu \frac{\left( 1 + \frac{5}{8} \left( \frac{\pi kT}{\mu} \right)^2 \right)}{\left( 1 + \frac{1}{8} \left( \frac{\pi kT}{\mu} \right)^2 \right)}. \tag{24}$$

Введем обозначение:  $Z = \frac{1}{8} \left( \frac{\pi kT}{\mu} \right)^2$ .

$$\begin{aligned}
\frac{E}{N} &= \frac{3}{5} \mu \frac{1+5Z}{1+Z} = [Z \ll 1; 1+5Z \approx e^{5Z}; 1+Z \approx e^Z] = \frac{3}{5} \mu \cdot e^{4Z} = [e^{4Z} \approx 1+4Z] = \\
&= \frac{3}{5} \mu (1+4Z) = \frac{3}{5} \mu \left( 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\pi kT}{\mu} \right)^2 \right).
\end{aligned}$$

$$\text{Окончательно получим, что } \frac{E}{N} = \frac{3}{5} \mu \left( 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\pi kT}{\mu} \right)^2 \right). \tag{25}$$

Чтобы выполнить дифференцирование в (25) по температуре, необходимо знать зависимость химического потенциала  $\mu$  от температуры. Найдем данную зависимость. Для этого воспользуемся (22) в виде:

$$\frac{N}{AV} \cdot \frac{3}{2} = \mu^{\frac{3}{2}} \left( 1 + \frac{1}{8} \left( \frac{\pi kT}{\mu} \right)^2 \right). \tag{26}$$

Известно, что уровень Ферми равен:  $\varepsilon_F = \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{h^2}{2m}$ . (27)

Или  $\varepsilon_F^{\frac{3}{2}} = \frac{3n}{8\pi} \cdot \frac{h^3}{(2m)^{\frac{3}{2}}}$ . (28)

Преобразуем формулу (26), учитывая, что:

$$\frac{N}{V} = n, \quad (29)$$

$$A = \frac{4\pi}{h^3} \cdot (2m)^{\frac{3}{2}}.$$

Имеем, что  $\frac{3n}{8\pi} \cdot \frac{h^3}{(2m)^{\frac{3}{2}}} = \mu^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{1}{8} \cdot \frac{\pi^2 k^2 T^2}{\mu^2}\right)$ . (30)

Сопоставляя (30) и (28), получим:

$$\varepsilon_F^{\frac{3}{2}} = \mu^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{1}{8} \cdot \frac{\pi^2 k^2 T^2}{\mu^2}\right) \quad (31)$$

С учетом (17) для химического потенциала в скобках можно использовать замену:  $\mu \approx \varepsilon_F$ .

Окончательно имеем, что

$$\varepsilon_F^{\frac{3}{2}} = \mu^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{1}{8} \cdot \frac{\pi^2 k^2 T^2}{\varepsilon_F^2}\right).$$

Находим величину химического потенциала  $\mu$  :

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\varepsilon_F}{\left(1 + \frac{1}{8} \cdot \frac{\pi^2 k^2 T^2}{\varepsilon_F^2}\right)^{\frac{2}{3}}} = \varepsilon_F \cdot \left(1 + \frac{1}{8} \cdot \frac{\pi^2 k^2 T^2}{\varepsilon_F^2}\right)^{-\frac{2}{3}} = \left[Z_0 = \frac{1}{8} \left(\frac{\pi k T}{\varepsilon_F}\right)^2\right] = \\ &= \varepsilon_F \cdot (1 + Z_0)^{-\frac{2}{3}} = [1 + Z_0 \approx e^{Z_0}] = \varepsilon_F \cdot e^{-\frac{2}{3}Z_0} = \left[e^{-\frac{2}{3}Z_0} = 1 - \frac{2}{3}Z_0\right] = \\ &= \varepsilon_F \cdot \left(1 - \frac{2}{3}Z_0\right) = \varepsilon_F \cdot \left(1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k T}{\varepsilon_F}\right)^2\right). \end{aligned}$$

Или  $\mu = \varepsilon_F \cdot \left(1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k T}{\varepsilon_F}\right)^2\right)$ . (32)

Подставляя (32) в (25), получим:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F \left(1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k T}{\varepsilon_F}\right)^2\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\pi k T}{\varepsilon_F}\right)^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k T}{\varepsilon_F}\right)^2\right)^{-2}\right).$$

Введя обозначение  $y_0 = \left(\frac{\pi k T}{\varepsilon_F}\right)^2$ , имеем, что

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F \cdot \left(1 - \frac{1}{12} y_0\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{2} y_0 \left(1 - \frac{1}{12} y_0\right)^{-2}\right) \approx [y_0 \ll 1] \approx \left(1 + \frac{5}{12} y_0\right) \cdot \frac{3}{5} \varepsilon_F,$$

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F \cdot \left(1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k T}{\varepsilon_F}\right)^2\right),$$

$$E = \frac{3}{5} N \cdot \varepsilon_F \cdot \left(1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k T}{\varepsilon_F}\right)^2\right).$$

Теплоемкость электронной подсистемы равна:

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT}\right)_{N,V} = \frac{1}{4} N \frac{1}{\varepsilon_F} \pi^2 k^2 2T = \frac{\pi^2 k^2 N}{2\varepsilon_F} T, \quad (33)$$

$$C_V = \frac{\pi^2 k^2 N}{2\varepsilon_F} T.$$

Введем обозначение:  $\alpha = \frac{\pi^2 k^2 N}{2\varepsilon_F}$ .

Тогда  $C_V = \alpha \cdot T$ .

(34)

Имеем, что результаты квантовой теории хорошо согласуются с результатами эксперимента.

Найдем отношение:

$$\frac{C_V^{\text{квант}}}{C_V^{\text{классич}}} = \frac{\pi^2 k^2 N T}{2\varepsilon_F} \cdot \frac{2}{3Nk} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{kT}{\varepsilon_F} \approx 0.03,$$

(35)

Из полученного результата (35) следует вывод, что классическая теория неприменима для получения  $C_V$  электронного газа. Представим полученный результат (34) графически:

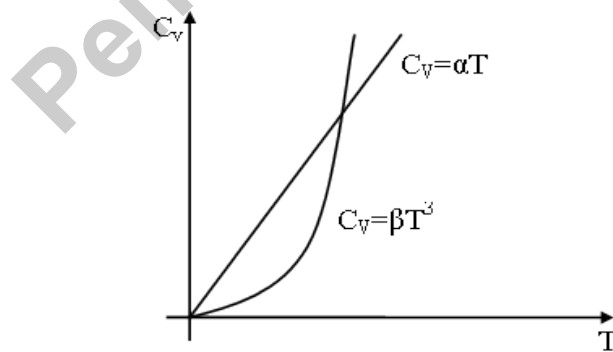


Рисунок 9 – Температурная зависимость решеточной и электронной теплоемкостей

Сопоставим данный результат с теорией Дебая:

$$C_V^{\text{реш}} = \beta \cdot T^3 \text{ — решеточная теплоемкость.}$$

$$C_V = C_V^{\text{реш}} + C_V^{\text{эл}} = \beta T^3 + \alpha T \text{ — полная теплоемкость.}$$

Как видно из графика, при очень низких температурах (вблизи абсолютного нуля) определяющий вклад в полную теплоемкость дает электронная теплоемкость.

## §4. Зонная структура твердых тел (кристаллов). Происхождение энергетических зон

Несмотря на многие достоинства, модель свободных электронов не в состоянии объяснить наличие в электронном спектре кристаллов разрешенных и запрещенных зон. Причина этого состоит в том, что в модели свободных электронов основным параметром является концентрация электронного газа  $n$ . При этом вовсе не учитывается кристаллическая структура вещества.

Рассмотрим появление указанных зон на примере алмаза. Схематически зонную структуру можно представить следующим образом:

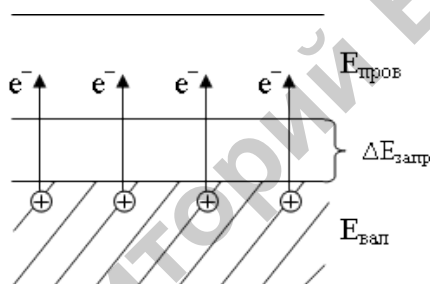
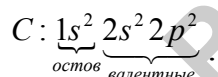
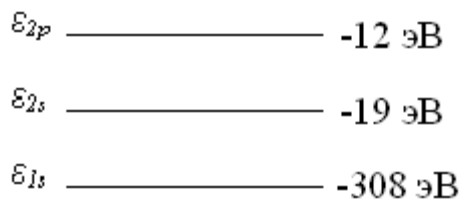


Рисунок 10 – Разрешенные  $E_{\text{вал}}$  и  $E_{\text{пров}}$  и запрещенные  $\Delta E_{\text{запр}}$  зоны в кристалле

Электронная конфигурация атома углерода имеет вид:



Для атома углерода уравнение Шредингера можно решить только численным способом. При этом можно получить собственные волновые функции электронных оболочек и собственные значения  $\varepsilon_i$  (энергетические уровни). А именно:



Из представленной диаграммы видно, что при формировании кристалла алмаза из углерода в образовании зон имеют значение только два верхних уровня  $\varepsilon_{2s}$ ,  $\varepsilon_{2p}$ .

**Результаты работы Мессмера и Уоткинса [1].**

Они решили уравнение Шредингера для различных групп (кластеров) атомов углерода. В качестве элементарной ячейки они использовали ячейку из 5 атомов:

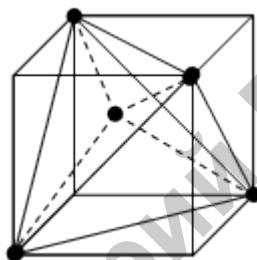


Рисунок 11 – Кластер из атомов углерода

Постепенно увеличивая число этих кластеров, они по существу создавали решетку алмаза. Другими словами, они решали уравнение Шредингера для отдельного атома, пяти атомов, семнадцати атомов, двадцати девяти и т.д. При стремлении числа кластеров  $N \rightarrow \infty$  энергетические уровни, число которых постоянно увеличивается, постепенно сливались в энергетические зоны (рисунок 12).

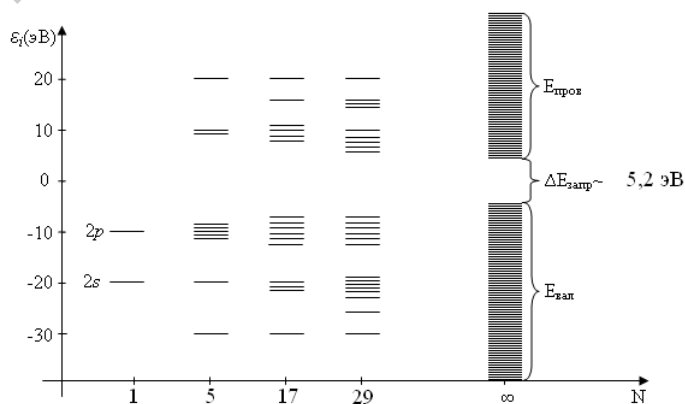


Рисунок 12 – Образование энергетических зон в алмазе

Как видно из рисунка, при увеличении числа атомов  $N$  в системе кластеров исходные  $\epsilon_{2s}$ ,  $\epsilon_{2p}$  уровни расщепляются при образовании кристалла ( $N \rightarrow \infty$ ). При  $N \rightarrow \infty$  уровни близки друг к другу настолько, что спектр можно считать квазинепрерывным. При этом в полученной зонной структуре видны валентная зона, зона проводимости, а также запрещенная зона.

Величина запрещенной зоны является чрезвычайно информативным параметром, т.к. с ее помощью можно объяснить многие оптические свойства вещества. В частности, объясним прозрачность алмаза.

Максимальная энергия квантов видимого света равна 3,1 эВ (фиолетовый цвет). Валентные электроны алмаза не в состоянии поглотить эти и другие кванты видимого света, т.к. при поглощении энергия электрона оказывается попросту в запрещенной зоне, ширина которой 5,2 эВ. (Рисунок 12). Следовательно, видимый свет не поглощается алмазом. Кристалл алмаза является прозрачным.

## §5. Функции Блоха

Рассмотрим одномерную цепочку атомов. Учитывая тот факт, что потенциал отдельного атома имеет вид:

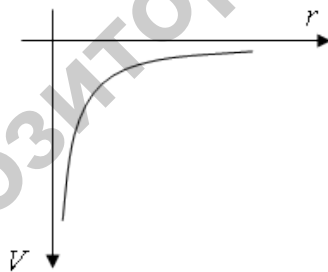


Рисунок 13 – Потенциал внутри изолированного атома

Методом суперпозиции найдем, что для выбранной цепочки потенциал имеет вид:

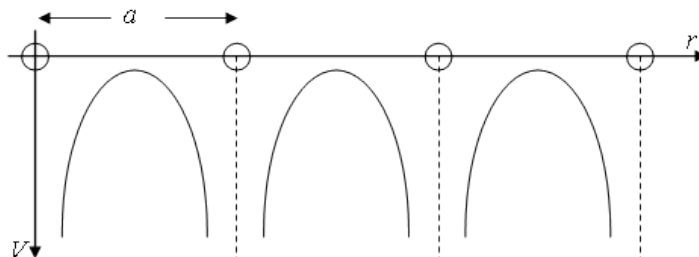


Рисунок 14 – Кристаллический потенциал линейной цепочки

Видно, что потенциал является периодической функцией. А именно:  
 $V(x + na) = V(x)$ . (1)

Данную периодичность можно обобщить на любую кристаллическую решетку. Указанная периодичность должна каким-то образом отразиться на физических свойствах кристаллов. В рамках квантовой механики для расчета физических свойств кристалла поступают следующим образом:

1) Решаем уравнение Шредингера для кристалла с использованием соответствующих приближений.

2) Полученное при этом распределение кристаллического потенциала используется для расчета электронного спектра, упругих свойств, фононных спектров и других характеристик кристаллов.

Ф. Блох впервые, используя свойство периодичности кристалла, нашел, что собственные волновые функции кристаллического гамильтониана имеют вид:

$$\psi(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (2)$$

где  $U_{\vec{k}}(\vec{r})$  – некоторая периодическая функция.

**Теорема Блоха:** для любой волновой функции, удовлетворяющей уравнению Шредингера, существует такой волновой вектор  $\vec{k}$ , что трансляция на вектор решетки  $\vec{a}$  эквивалентна умножению данной функции на фазовый множитель  $e^{i\vec{k}\vec{a}}$ .

#### Доказательство

Запишем стационарное уравнение Шредингера в общем виде для одномерной решетки:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}), \quad (3)$$

$$V(x + na) = V(x). \quad (4)$$

$$\text{Гамильтониан равен: } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + eV(x). \quad (5)$$

Используем одноэлектронное приближение: рассмотрим отдельный электрон в периодическом кристаллическом поле. Сопоставляя (4) и (5), получим, что гамильтониан также обладает свойством периодичности.

$$\hat{H}(x + na) = \hat{H}(x) \quad (6)$$

Введем оператор  $\hat{T}$  – это т.н. оператор трансляции. Он переносит координату  $x$  на расстояние  $n\vec{a}$ .

$$\text{Тогда } \hat{T}\hat{H}\psi(x) = \hat{H}(x + na)\hat{T}\psi(x), \quad (7)$$

$$\hat{T}\hat{H}\psi(x) = \hat{H}\hat{T}\psi(x). \quad (8)$$

$$\text{Имеем, что } \hat{T}\hat{H} = \hat{H}\hat{T}. \quad (9)$$

Из (9) следует, что гамильтониан коммутирует с оператором трансляции  $\hat{T}$ . В свою очередь из квантовой механики следует, что коммутирующие операторы имеют одинаковые собственные функции.

$$\text{Получим, что } \hat{T}\psi(x) = C\psi(x). \quad (10)$$

$C$  – собственное значение оператора трансляции.

$$\hat{T}\psi(x) = \psi(x + na), \quad (11)$$

$$C\psi(x) = \psi(x + na). \quad (12)$$

Как известно волновая функция должна удовлетворять условию нормировки:

$$\int_0^{\infty} C^2 \psi^2(x) dx = 1, \quad (13)$$

$$\int_0^{\infty} \psi^2(x + na) dx = 1. \quad (14)$$

Из (13) и (14) следует, что:

$$\int_0^{\infty} C^2 \psi^2(x) dx = \int_0^{\infty} \psi^2(x + na) dx = 1. \quad (15)$$

Следовательно,  $C^2 = 1$ .

$$\text{Решение (15) имеет вид: } C = e^{i\varphi}, \quad (16)$$

$\varphi$  – некоторая фаза.

Полученное значение (16) отражает тот факт, что любая волновая функция может быть определена с точностью до произвольного фазового множителя. Т.к. фаза  $\varphi$  является произвольной, то применительно к нашему случаю ее можно взять в виде:

$$\varphi = kna. \quad (17)$$

$$\text{Тогда } C = e^{ikna}. \quad (18)$$

(18) – собственное значение оператора трансляции.

Подставляя (18) в (12), получим:

$$\psi(x + na) = \psi(x) e^{ikna}. \quad (19)$$

Теорема Блоха доказана.

Получим функции Блоха. Для этого (19) перепишем в виде:

$$\psi(x) = U_k(x) e^{ikx}. \quad (20)$$

Для трехмерного кристалла:

$$\psi(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (21)$$

Функции (20) и (21) являются следствием периодичности кристаллического потенциала.



## §6. Модель Кронига-Пенни

Крониг и Пенни рассмотрели наиболее простую модель периодического потенциала в виде т.н. «ящиков».

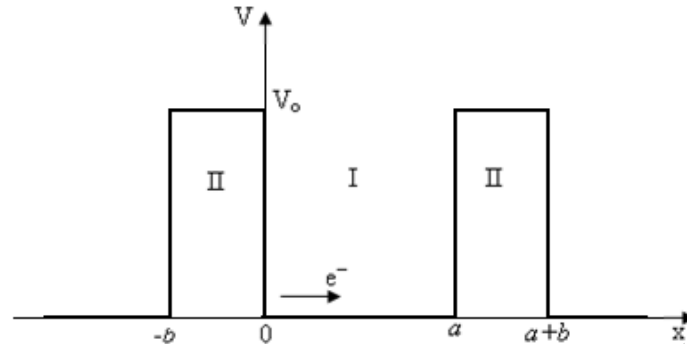


Рисунок 15 – Периодический потенциал Кронига-Пенни

Потенциал представляет собой чередование прямоугольных барьеров шириной  $b$  и высотой равной  $V_0$ , расстояние между которыми равно  $a$ . Таким образом, имеем чередование двух областей:

- 1)  $0 \leq x \leq a \Rightarrow V = 0, U_0 = 0,$
- 2)  $-b \leq x \leq 0 \Rightarrow V = V_0, U_0 = eV_0.$

Уравнение Шредингера запишется следующим образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x) + U_0(x) \psi(x) = \varepsilon \psi(x). \quad (1)$$

Для одномерного случая имеем, что

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} [\varepsilon - U_0(x)] \psi(x) = 0. \quad (2)$$

1. Для первой области ( $U_0=0$ ) получим:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon \psi(x) = 0, \quad (3)$$

$$\text{где } k_1^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon. \quad (4)$$

$$\text{Тогда } \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + k_1^2 \cdot \psi(x) = 0. \quad (5)$$

Искать решение будем в виде:

$$\psi(x) = e^{\beta \cdot x}. \quad (6)$$

Характеристическое уравнение имеет вид:

$$\beta^2 e^{\beta \cdot x} + k_1^2 e^{\beta \cdot x} = 0, \quad (7)$$

$$\text{где } \beta = \pm ik_1. \quad (7)$$

Общее решение дифференциального уравнения (5) имеет вид:

$$\psi_1(x) = Ae^{ik_1 x} + Be^{-ik_1 x}. \quad (8)$$

2. Рассмотрим вторую область:

$$\text{Обозначим } k_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2}[U_0(x) - E]. \quad (9)$$

Тогда уравнение (2) имеет вид:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi_2(x) - k_2^2 \cdot \psi_2(x) = 0. \quad (10)$$

Ищем решение в виде:  $\psi_2(x) = e^{\alpha \cdot x} \Rightarrow \alpha^2 = k_2^2$ .

$$\text{Получим аналогично, что } \alpha = \pm k_2. \quad (11)$$

Следовательно, общее решение запишется в виде:

$$\psi_2(x) = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x}. \quad (12)$$

Воспользуемся тем фактом, что волновые функции кристаллического (периодического) гамильтониана должны удовлетворять [теореме Блоха](#), т.е.

$$\psi(x) = U(x)e^{ik \cdot x}. \quad (13)$$

$$\text{Или } U(x) = \psi(x)e^{-ik \cdot x}. \quad (14)$$

Тогда для областей I и II получим:

$$\begin{cases} U_1(x) = (Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x})e^{-ikx} = Ae^{i(k_1-k)x} + Be^{-i(k_1+k)x}, \\ U_2(x) = (Ce^{k_2x} + De^{-k_2x})e^{-ikx} = Ce^{(k_2-ik)x} + De^{-(k_2+ik)x}. \end{cases} \quad (15)$$

Найдем коэффициенты А, В, С, D для этого воспользуемся свойством непрерывности волновых функций (14) и (15). Это означает, что на границах первой и второй областей решение  $U_1$  должно плавно переходить в  $U_2$ .

Вначале «сошьем» решения и их первые производные для начала координат.

Для  $x=0$  получим, что

$$\begin{cases} U_1(0) = U_2(0), \\ U_1'(0) = U_2'(0), \\ U_1(a) = U_2(-b), \\ U_1'(a) = U_2'(-b). \end{cases} \quad (16)$$

Подставив (14) и (15) в (16), имеем:

$$\begin{cases} A + B = C + D, \\ i(k_1 - k)A - i(k_1 + k)B = (k_2 - ik)C - (k_2 + ik)D, \\ Ae^{i(k_1-k)a} + Be^{-i(k_1+k)a} = Ce^{-(k_2-ik)b} + De^{(k_2+ik)a}, \\ i(k_1 - k)Ae^{i(k_1-k)a} - i(k_1 + k)Be^{-i(k_1+k)a} = (k_2 - ik)Ce^{-(k_2-ik)b} - (k_2 + ik)De^{(k_2+ik)b}. \end{cases} \quad (17)$$

$$\text{Или } \begin{cases} A + B - C - D = 0, \\ i(k_1 - k)A - i(k_1 + k)B - (k_2 - ik)C + (k_2 + ik)D = 0, \\ Ae^{i(k_1-k)a} + Be^{-i(k_1+k)a} - Ce^{-(k_2-ik)b} - De^{(k_2+ik)a} = 0, \\ i(k_1 - k)Ae^{i(k_1-k)a} - i(k_1 + k)Be^{-i(k_1+k)a} - (k_2 - ik)Ce^{-(k_2-ik)b} + (k_2 + ik)De^{(k_2+ik)b} = 0. \end{cases} \quad (18)$$

Согласно главной теореме линейной алгебры, система линейных уравнений имеет ненулевые решения тогда, когда детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных А, В, С, D равен 0.

Получим:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i(k_1 - k) & -i(k_1 + k) & -(k_2 - ik) & (k_2 + ik) \\ e^{i(k_1 - k)a} & e^{-i(k_1 + k)a} & -e^{-(k_2 - ik)b} & -e^{(k_2 + ik)b} \\ i(k_1 - k)e^{i(k_1 - k)a} & -i(k_1 + k)e^{-i(k_1 + k)a} & -(k_2 - ik)e^{-(k_2 - ik)b} & (k_2 + ik)e^{(k_2 + ik)b} \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрывая данный определитель, получим следующее уравнение:

$$\frac{k_2^2 - k_1^2}{2k_1 k_2} \operatorname{sh} k_2 b \cdot \sin k_1 b + \operatorname{ch} k_2 b \cdot \cos k_1 b = \cos k(a + b). \quad (19)$$

Полученная формула (19) является достаточно сложной для дальнейшего исследования. По этой причине для качественных исследований удобно упростить потенциал следующим образом:

$$b \rightarrow 0, U_0 \rightarrow \infty, \text{ при } b \cdot U_0 = \operatorname{const}. \quad (20)$$

С точки зрения физики (20) означает, что потенциал представляет собой чередование бесконечно тонких и высоких барьеров.

С учетом (20), (19) преобразуем к виду:

$$p \frac{\sin k_1 a}{k_1 a} + \cos k_1 a = \cos ka, \quad (21)$$

$$\text{где } p = \frac{mabU_0}{\hbar^2}, \quad k_1 = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}. \quad (22)$$

Здесь  $\varepsilon$  – энергия электрона в периодическом поле,

$P$  – прозрачность барьера (const).

В (21) неявно присутствует зависимость энергии электрона от волнового вектора  $\vec{k}$  (энергетический спектр).

$$\varepsilon = f(k). \quad (23)$$

А именно:

$$p \frac{\sin \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} a}{\sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} a} + \cos \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} a = \cos ka. \quad (24)$$

В атомной системе единиц  $\hbar = m = \hbar = 1$ . Обозначим величину в левой части (24) через  $F$ . Представим графическую зависимость  $F(k, a)$  от  $k \cdot a$ .

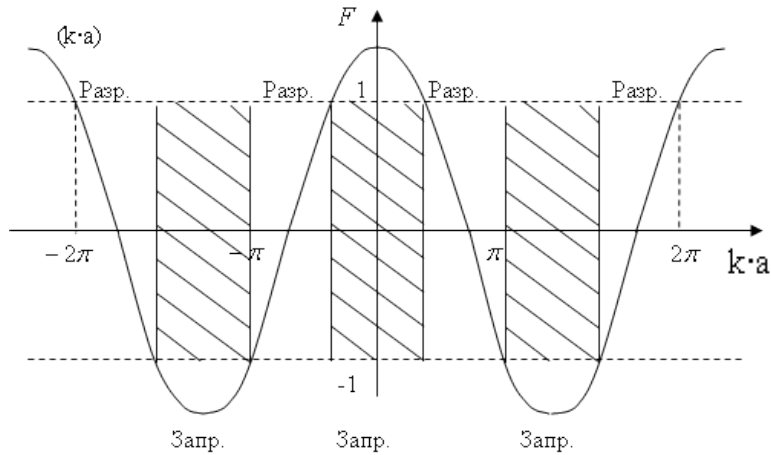


Рисунок 16 – Зависимость  $F(k \cdot a)$

Коль скоро в правой части (24) находится косинус, то  $F$  должна изменяться в пределах от  $-1$  до  $1$  (разрешенные значения). Следовательно, те участки оси абсцисс, на которых функция  $F$  выходит за указанные пределы, являются запрещенными.

Имеем, что энергия электрона, находящегося в периодическом поле, представляет собой чередование разрешенных и запрещенных зон (зонная структура). Таким образом, *основной причиной появления зонной структуры является периодичность кристаллического потенциала*.

Из (24) можно с помощью численных методов получить зависимость энергии от волнового вектора (дисперсионные кривые).

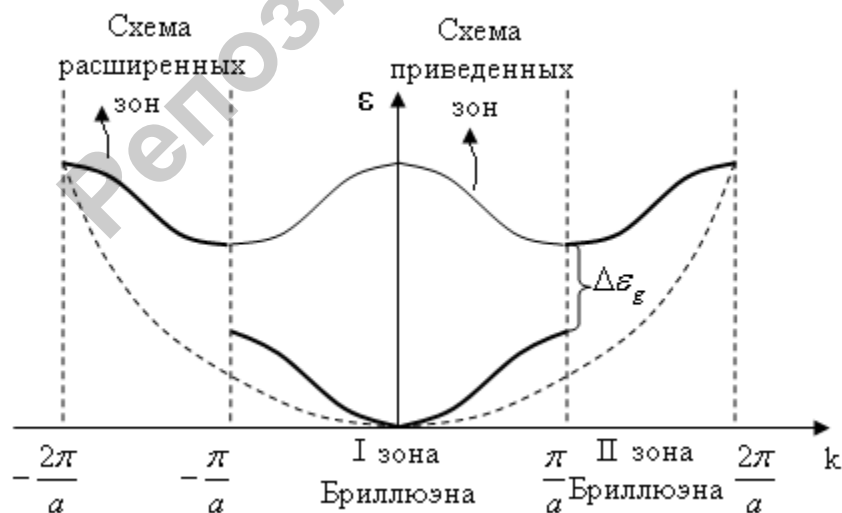


Рисунок 17 – Зонная структура  $\varepsilon = \varepsilon(k)$

Здесь  $\Delta \varepsilon_g$  – ширина запрещенной зоны.

(Штриховой линией показана зависимость энергии от волнового вектора для свободных электронов).

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (25)$$

Сравним полученный результат с моделью свободных электронов.

В целях удобства дисперсионные кривые со второй, третьей и т.д. зон переносят в первую. Полученная схема называется схема приведенных зон.

## §7. Современные методы расчета электронной структуры

### Общая постановка проблемы

Известно, что кристалл представляет собой систему, включающую в себя положительно заряженные ядра, а также электроны. Для нахождения электронного спектра такой системы необходимо решение многочастичного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1)$$

где  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  – набор координат электронов,

$\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$  – набор координат ядер.

При этом гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right] + \sum_\alpha \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right] + \frac{1}{2} e^2 \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - e \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}. \quad (2)$$

Здесь  $\sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right]$  – оператор кинетической энергии электронов,

$\sum_\alpha \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right]$  – оператор кинетической энергии ядер,

$\frac{1}{2} e^2 \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  – оператор энергии межэлектронного отталкивания,

$\frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$  – оператор энергии межъядерного отталкивания,

$e \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}$  – оператор энергии притяжения между ядрами и электронами.

ми.

В виду чрезвычайной громоздкости решение данного уравнения является весьма трудным. Для решения данного уравнения используют приближения:

а) *Адиабатическое приближение*: электроны в кристалле перемещаются существенно быстрее ядер. По этой причине можно рассматривать

движение электрона в неподвижном поле ядер, т.е. можно разделить электронную и ядерную подсистемы и решать уравнение для каждой отдельно. С математической точки зрения это можно представить следующим образом:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}) \cdot \psi(\vec{R}). \quad (3)$$

Уравнение (1) для электронной подсистемы имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right] + \frac{1}{2} e^2 \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - e \sum_{i, \alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}. \quad (4)$$

$$\text{Или } \hat{H}_0 \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}). \quad (5)$$

б) *Одноэлектронное приближение* (приближение самосогласованного поля).

Уравнение (5) с математической точки зрения является еще достаточно сложным. По этой причине следующим шагом упрощения является предположение, что рассматриваемый электрон перемещается в некотором внешнем поле, обусловленном силами межэлектронного отталкивания, а также силами электронно-ядерного притяжения.

Тогда одноэлектронный гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}). \quad (6)$$

$$\text{Или } \hat{H}_0 \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}). \quad (7)$$

Рассмотри некоторые методы решения одночастичного уравнения (7).

## **Метод Хартри-Фока**

Хартри предложил многоэлектронную волновую функцию рассматривать в виде произведения одночастичных волновых функций для каждого электрона:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N). \quad (8)$$

$$\text{Или } \hat{H}_0 \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}). \quad (9)$$

Используя дополнительное условие минимума полной энергии электронной подсистемы:

$$E = E_{\text{min}}. \quad (10)$$

Хартри получил следующее одноэлектронное уравнение:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} e^2 \sum_j \int_{V'} \frac{\psi_j(\vec{r}_j) \psi_i(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dV' + V_{\text{яд}}(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon \psi_i(\vec{r}_i). \quad (11)$$

Отметим, что (11) – интегро-дифференциальное уравнение.

В.А.Фок усовершенствовал данное уравнение, используя принцип тождественности электронов. Т.к. электроны подчиняются принципу запрета Паули, то волновая многоэлектронная функция должна быть антисимметричной относительно перестановки координат двух электронов. Волно-

вая функция (8) не учитывает принципа тождественности. В.А. Фок предложил искать волновую функцию в виде детерминанта:

$$\psi(\vec{r}) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (12)$$

Известно, что детерминант меняет знак при перестановке отдельных столбцов. Этим учитывается принцип тождественности электронов.

С учетом минимума полной энергии электронной подсистемы  $E = E_{\min}$  получим т.н. уравнение Хартри-Фока:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} e^2 \sum_j \int_{V'} \frac{\psi_j(\vec{r}_j) \psi_i(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dV' - e^2 \sum_j \psi_j(\vec{r}_j) \int_{V'} \frac{\psi_j(\vec{r}_j) \psi_i(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dV' + V_{\text{яд}}(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i), \quad (13)$$

где  $\hat{F} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} e^2 \sum_j \int_{V'} \frac{\psi_j(\vec{r}_j) \psi_i(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dV' - e^2 \sum_j \psi_j(\vec{r}_j) \int_{V'} \frac{\psi_j(\vec{r}_j) \psi_i(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dV' + V_{\text{яд}}(\vec{r}_i) \right]$  – т.н. фокиан.

По сравнению с уравнением Хартри (11) в уравнении Хартри-Фока (13) появилось дополнительное слагаемое, которое определяет так называемое *обменное взаимодействие*. При помощи численного решения данного уравнения получены волновые функции  $\psi_i$  и энергетические уровни  $\varepsilon_i$  атомов и ионов всей периодической системы. Первыми это сделали Герман и Скиллман.

Выясним физический смысл обменного взаимодействия, которое является сугубо квантовым. Вследствие того, что электроны подчиняются принципу запрета Паули, в окрестности рассматриваемого отдельного электрона будет недостаток электронов с одинаковой ориентацией спина. При этом учтем, что электроны находятся в поле положительно заряженных ядер.

Т.к. из области получения т.н. ферми-дырки уходит определенное количество отрицательного заряда, то имеем избыток положительного. Таким образом, получили кулоновское притяжение между избытком положительного заряда внутри дырки и избытком отрицательного заряда за ее пределами.

Вывод: *обменное взаимодействие по своей природе является электромагнитным.*

Метод Хартри-Фока был реализован в начале 60-х гг. для расчета структуры атомов и молекул. При помощи данного метода были получены

волновые функции и энергетические уровни электронов атомов всей периодической системы.

## Метод функционала плотности

Данный метод является основным при расчетах электронной структуры кристалла, т.к. основной физической величиной, фигурирующей в данном методе, является электронная плотность  $\rho(\vec{r})$ .

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \psi_i^*(\vec{r}_i). \quad (1)$$

Отличительной особенностью  $\rho(\vec{r})$  является то, что в сравнении с волновой функцией,  $\rho(\vec{r})$  – это наблюдаемая величина. Она может быть определена экспериментально при помощи анализа дифракции рентгеновских лучей. Это означает, что экспериментально можно восстановить распределение  $\rho(\vec{r})$  внутри кристалла и сопоставить с теоретическим значением (1).

Метод функционала плотности получил свое развитие на основе метода Томаса-Ферми, который был разработан еще в 30-х г.г. 20 века. Рассмотрим подробно суть статистической теории Томаса-Ферми. Воспользуемся ранее полученным результатом для числа электронов в элементе состояний  $d\Omega$ .

$$dN = 2f(\varepsilon)d\Omega, \quad (2)$$

где  $f(\varepsilon)$  – [функция распределения Ферми-Дирака](#).

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}} + 1}. \quad (3)$$

Известно, что величина (3) – это среднее число электронов для одного состояния.

Для  $T=0$  К имеем т.н. «прямоугольник»:

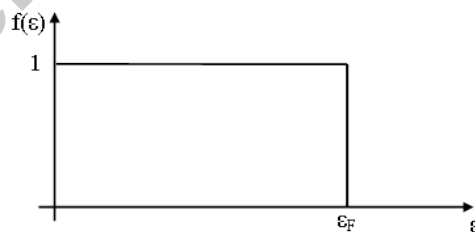


Рисунок 18 – Распределение Ферми-Дирака

В пространстве импульсов это обозначает, что существует сфера с радиусом  $p_F$ , внутри которой все состояния являются занятыми.

В рамках метода [квантовых ячеек](#) имеем, что:

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{h^3}. \quad (4)$$

Число электронов для  $d\Omega$  :



$$dN = \frac{2}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}} + 1} \frac{d\Gamma}{h^3} = 2 \frac{d\Gamma}{h^3} = 2 \frac{4\pi p^2 dp dV}{h^3}.$$

$$\text{Или } N = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 dp \int_V dV = \frac{8\pi V}{h^3} \frac{p_F^3}{3}.$$

Введем величину  $n = \frac{N}{V}$  – концентрацию электронного газа.

$$\text{Тогда } n = \frac{8\pi}{3h^3} p_F^3. \quad (5)$$

Энергия Ферми равна:

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}. \quad (6)$$

Величина (6) – это максимальная кинетическая энергия электрона.

С помощью полученных результатов можно объяснить некоторые свойства свободного электронного газа в металлах. Однако, при переходе к другим объектам (свободные атомы), электроны нельзя рассматривать как свободный электронный газ, т.к. они находятся в поле положительного ядра. Следовательно, концентрация  $n$  является сугубо неоднородной величиной  $n(\vec{r})$ .

Обобщим полученный результат (5) для неоднородного электронного газа. Томас и Ферми сделали это следующим образом:

$$n(\vec{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} p_F^3(\vec{r}). \quad (7)$$

Условие (7) – это приближение локальной плотности.

Они перенесли ранее полученный результат (5) для однородного газа на газ неоднородный, где  $n = n(\vec{r})$ . Естественно, что  $p_F$  надо пересчитывать для каждой точки пространства. Вторым существенным моментом теории Томаса-Ферми является введение энергии самого быстрого электрона  $\mu$ .

$$\mu = \underbrace{\frac{p_F^2}{2m}}_{E_k} + \underbrace{U(\vec{r})}_{E_p}. \quad (8)$$

Потенциальная энергия обусловлена взаимодействием электрона с ядром. Из (7) следует:

$$p_F(\vec{r}) = \left( \frac{3h^3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} [n(\vec{r})]^{\frac{1}{3}}, \quad (9)$$

$$\mu = \frac{1}{2m} \left( \frac{3h^3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} [n(\vec{r})]^{\frac{2}{3}} + U(\vec{r}). \quad (10)$$

Следует отметить, что величина  $\mu$  является химическим потенциалом. Это означает, что она является частной производной полной энергии по числу частиц:

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V}.$$

Томас и Ферми дополнительно воспользовались уравнением Пуассона:

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -4\pi en(\vec{r}), \quad (11)$$

где  $en(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$  – электронная плотность.

Единица измерения:

$$[n(\vec{r})] = \frac{\text{эл}}{\text{м}^3},$$

$$[\rho(\vec{r})] = \frac{\text{кл}}{\text{м}^3}.$$

С учетом этого умножим (11) на  $e$ . Получим уравнение Пуассона для потенциальной энергии  $U(\vec{r})$ :

$$\nabla^2 U(\vec{r}) = -4\pi e^2 n(\vec{r}). \quad (12)$$

Здесь  $U(\vec{r}) = eV(\vec{r})$ , где  $V(\vec{r})$  – потенциал.

Учитывая, что  $\mu$  есть величина постоянная, ее можно поднести под знак оператора Лапласа:

$$\nabla^2 (\mu - U(\vec{r})) = 4\pi e^2 n(\vec{r}). \quad (13)$$

Сопоставим (10) и (13). Найдем  $n(\vec{r})$  из (10) и из (13):

$$[\mu - U(\vec{r})]^{3/2} (2m)^{3/2} \frac{8\pi}{3h^3} = n(\vec{r}), \quad (14)$$

$$\frac{\nabla^2 (\mu - U(\vec{r}))}{4\pi e^2} = n(\vec{r}). \quad (15)$$

Приравнявая, получим, что

$$[\mu - U(\vec{r})]^{3/2} (2m)^{3/2} \frac{8\pi}{3h^3} = \frac{\nabla^2 (\mu - U(\vec{r}))}{4\pi e^2}. \quad (16)$$

Заметим, что в теории Томаса-Ферми электроны находятся в сферическом поле ядра, потенциал которого равен:

$$V_{\text{яд}}(r) = \frac{Ze}{r}. \quad (17)$$

Имеем уравнение:

$$[\mu - U(\vec{r})]^{3/2} (2m)^{3/2} \frac{8\pi}{3h^3} = \frac{\nabla^2 (\mu - U(\vec{r}))}{4\pi e^2}. \quad (18)$$

Уравнение (18) – уравнение Томаса-Ферми. Это обыкновенное дифференциальное уравнение второго порядка. Для упрощения (18) удобно воспользоваться безразмерными параметрами:

$$x = \frac{r}{a}, \quad (19)$$

$$\Phi(x) = \frac{\mu - U(r)}{Ze^2} r. \quad (20)$$

Тогда уравнение Томаса-Ферми имеет вид:

$$\frac{Ze^2}{r}\Phi(x) = \mu - U(r) \quad (21)$$

или 
$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = \frac{\Phi(x)}{x^2} \quad (22)$$

Окончательно имеем: 
$$\Phi'' = \frac{\Phi}{x^2} \quad (23)$$

Для численного решения (22) необходимо использовать два крайних условия.

1)  $x \rightarrow 0$ ,  $\Phi(x) \rightarrow 1$ , т.е. при  $x \rightarrow 0 \Rightarrow r \rightarrow 0$ ,  $U(r) \rightarrow \frac{ze^2}{r}$ ,

2)  $x \rightarrow \infty$ ,  $\Phi(x) \rightarrow 0$ ,  $r \rightarrow \infty$ ,  $U(r) \rightarrow 0$ .

Представим результаты численного решения уравнения (22) в виде таблицы:

| $x$ | $\Phi(x)$ |
|-----|-----------|
| 0   | 1         |
| 0,1 | 0,882     |
| 0,6 | 0,562     |
| 1   | 0,425     |
| 2   | 0,244     |
| 5   | 0,0788    |
| 10  | 0,0244    |
| 16  | 0,0094    |

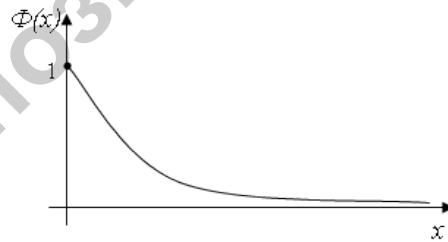


Рисунок 19 – Решение уравнения Томаса-Ферми для произвольного атома

Используя полученное решение (рисунок 19.), можно восстановить распределение электронной плотности для любого нейтрального атома следующим образом:

$$\rho(x) - en(x) = \frac{Z}{4\pi a^3} \left( \frac{\Phi}{x} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (24)$$

В качестве положительного момента теории Томаса-Ферми можно отметить то, что она дает возможность получить распределение суммарной электронной плотности для любого атома, которое можно использовать для построения электронной плотности в кристаллах.

В качестве недостатка теории можно отметить, что в рамках теории Томаса-Ферми нельзя получить электронные плотности отдельных оболочек.

Следует отметить, что теория Томаса-Ферми стала фундаментом современной теории электронного строения твердых тел, а именно, теории так называемого функционала плотности.

## Теория функционала плотности

На основе использования теории Томаса-Ферми Кон и Шем в 1964 г. доказали следующую теорему:

*Полная энергия электронной подсистемы в основном состоянии является функционалом электронной плотности:*

$$E_{tot} = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} + F[\rho(\vec{r})]. \quad (1)$$

Первое слагаемое выражает энергию взаимодействия электронной подсистемы с внешним потенциалом. В качестве внешнего потенциала можно рассматривать потенциал, создаваемый положительными ядрами и положительными ионами. Второе слагаемое представляет собой функционал электронной плотности, включающий кинетическую энергию электронов, энергию межэлектронного отталкивания, а также энергию так называемого обменно-корреляционного взаимодействия.

Минимизируя полную энергию, Шем получил одноэлектронное уравнение:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}). \quad (2)$$

Уравнение (2) – уравнение Кона-Шема. Оно является по существу модификацией уравнения Шредингера. В отличие от уравнения [Хартри-Фока](#), гамильтониан Кона-Шема в (2) строится только при помощи электронной плотности, а именно:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}). \quad (3)$$

Эффективный потенциал (3) строится при помощи плотности  $\rho(\vec{r})$ , которая является наблюдаемой на опыте величиной.

Здесь  $V_{ion}(\vec{r})$  – потенциал, обусловленный положительно заряженными ионами,  $V_H(\vec{r})$  – потенциал Хартри, который обусловлен энергией межэлектронного отталкивания,  $V_{xc}(\vec{r})$  – потенциал, обусловленный обменно-корреляционным взаимодействием.

Как известно, [обменное взаимодействие](#) обусловлено принципом запрета Паули и является чисто кулоновским. По сравнению с теорией Хартри-Фока, в теории функционала плотности появляется дополнительное взаимодействие, называемое *корреляционным*.

Выясним его механизм. Будем рассматривать электронный газ, как газ одноименно заряженных частиц. Сопоставим движение электронов и моле-

кул идеального газа. Характер движения нейтральных атомов, в частности атомов гелия  ${}^4\text{He}$ , обусловлен скоростью молекул и столкновениями. Отдельный атом «не реагирует» на распределение ближайших соседей. Другая ситуация для электронного газа, где действуют силы кулоновского отталкивания. Это означает, что движение каждого электрона определяется расположением ближайших соседей.

Учет корреляции добавляет к (1) определенную часть энергии, которая называется *корреляционной*.

## §8. Зонная структура твердых тел

Известно, что зонная структура твердых тел является следствием расщепления энергетических атомных уровней при образовании кристаллов из отдельных атомов. В зависимости от кристаллической структуры и вида атомов квантово механические расчеты, а так же экспериментальные измерения дают разные энергетические структуры кристаллов. По характеру заполнения можно выделить следующие зоны:

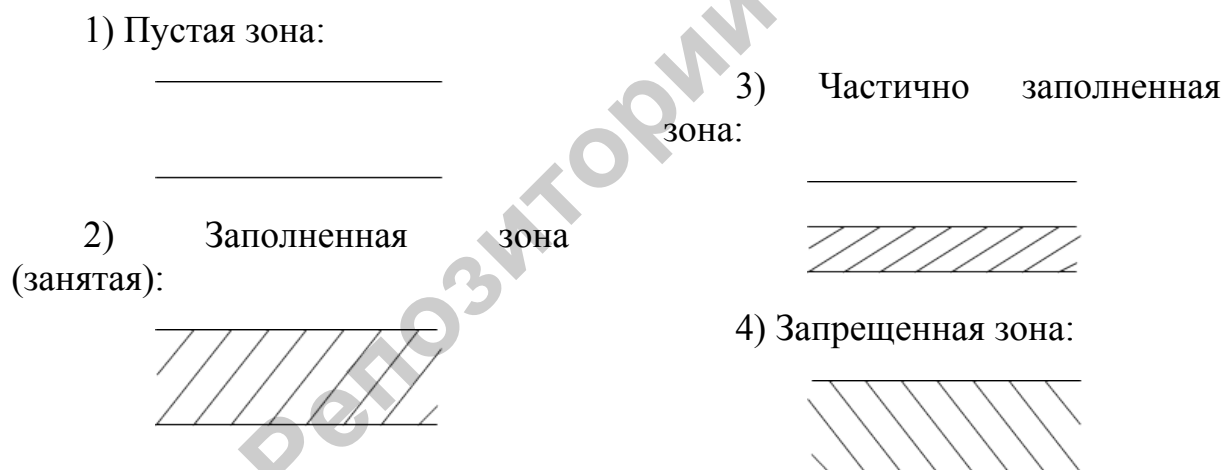


Рисунок 20 – Энергетические зоны

Все вещества можно разделить на проводники, диэлектрики и полупроводники.

### *а) Металл (проводник)*

Рассмотрим натрий Na. Заполнение оболочек:  $\text{Na}: Z = 11, 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Видно, что верхняя  $3s$  зона, которая получается вследствие расщепления  $3s$  уровня, является наполовину заполненной.

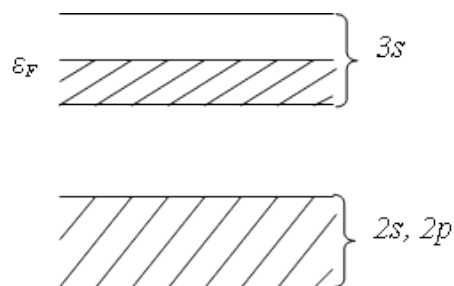


Рисунок 21 – Зонная структура натрия

Известно, что физические свойства определяются электронами, находящимися вблизи уровня Ферми. Как видно из рисунка, верхняя зона является наполовину заполненной, т.е. каждое состояние в верхней незаполненной части является свободным и электрон может увеличивать свою энергию. В частности, под действием внешнего электрического поля. Это означает, что электроны могут свободно переносить электрический заряд (ток). Поэтому такого рода материалы называют *проводниками*. Верхняя частично заполненная зона называется зоной проводимости. При численном решении уравнения Шредингера для кристалла получаем зависимость энергии электрона от волнового вектора.

В частности, для алюминия *Al* получим:

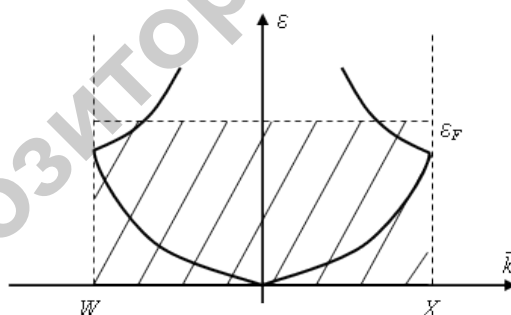


Рисунок 22 – Зонная структура алюминия

Рисунок 22 представляет типичную зонную структуру металла, т.к. дисперсионные кривые пересекают уровень Ферми.

#### ***б) Диэлектрики (изоляторы)***

Для них характерно следующее расположение зон:

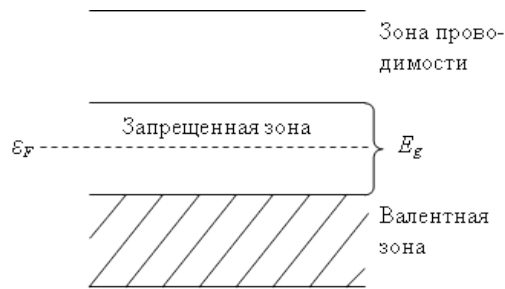


Рисунок 23 – Зонная структура диэлектрика

Из рисунка видно, что в случае диэлектриков зона проводимости отделена от валентной зоны запрещенной зоной. При этом уровень Ферми находится в запрещенной зоне. Известно, что уровень Ферми отделяет занятые состояния от свободных. Все занятые состояния находятся в валентной зоне.

Для диэлектриков  $E_g > 2\text{эВ}$ .

Данные вещества можно использовать в качестве изоляторов, т.к. даже при комнатной температуре зона проводимости практически пуста по той причине, что электроны в валентной зоне отделены от зоны проводимости достаточно высоким барьером. Решая уравнение Кона-Шема, получим, в частности, зонную структуру алмаза.

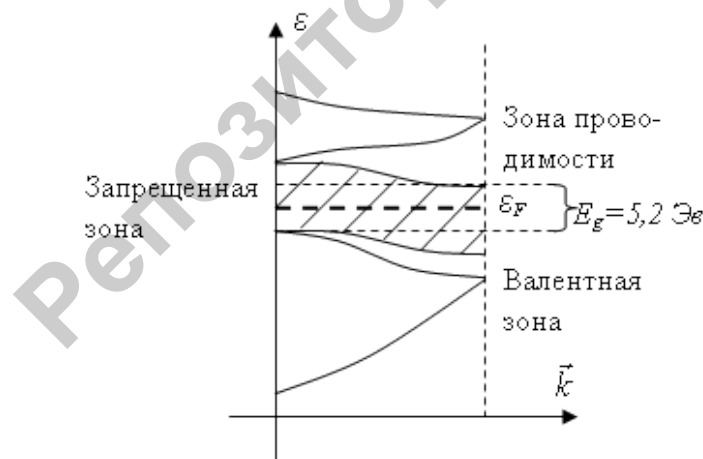


Рисунок 24 – Зонная структура алмаза

### в) Полупроводники

Для полупроводников является характерным расположение зон, как и для диэлектриков, с тем лишь отличием, что  $E_g < 2\text{эВ}$ .

В частности, для Si (при  $T=0$ ) имеем:

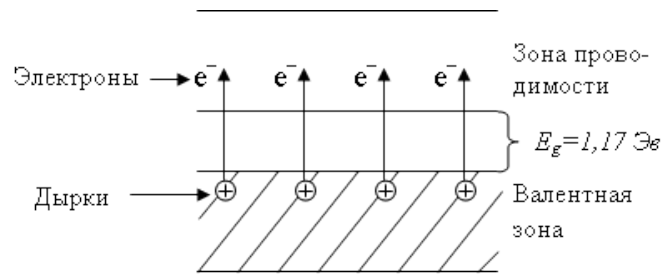


Рисунок 25 – Зонная структура кремния

При  $T=0$  зона проводимости является пустой. Однако с ростом температуры электроны переходят в зону проводимости. Т.о., имеем два рода носителей заряда: электроны и дырки.

При решении уравнения Шредингера получим дисперсионные кривые  $\varepsilon(\vec{k})$  такие же, как и в случае алмаза, с тем лишь отличием, что  $E_g = 1,17 \text{ эВ}$ .

Представим ширину запрещенной зоны отдельных полупроводников.

| Полупроводник | $E_g$ (эВ) |
|---------------|------------|
| <i>Si</i>     | 1,17       |
| <i>Ge</i>     | 0,76       |
| <i>GaAs</i>   | 1,55       |
| <i>InAs</i>   | 0,5        |

## §9. Поверхности Ферми

Согласно квантовой теории электрон в металле подчиняется статистике Ферми-Дирака:

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

Причем значение энергии  $\varepsilon_F$  соответствует максимально возможной кинетической энергии. Если  $T \neq 0$ , то распределение Ферми-Дирака имеет вид:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}, \quad (2)$$

где  $\mu$  – химический потенциал, который представляет собой энергию самого быстрого электрона.

Отметим, если газ является свободным, то учитывается только кинетическая энергия. Ограничимся рассмотрением только свободного электронного газа. Для него ранее нами были получены результаты:

$$\varepsilon_F = \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{h^2}{2m} \quad (3)$$

Уровень Ферми равен:



$$\varepsilon_F = \frac{p_F}{2m}, \quad (4)$$

где  $p_F = \hbar k_F$ . (5)

Из формул (3)–(5) можно найти волновое число, соответствующее максимальной кинетической энергии:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}. \quad (6)$$

Здесь  $n$  – концентрация свободного электронного газа.

Рассмотрим обратное пространства (пространство импульсов). Согласно статистике Ферми-Дирака при  $T=0$  все состояние с  $\varepsilon < \varepsilon_F$  является занятыми, другими словами уровень Ферми разделяют занятые состояния и свободные.

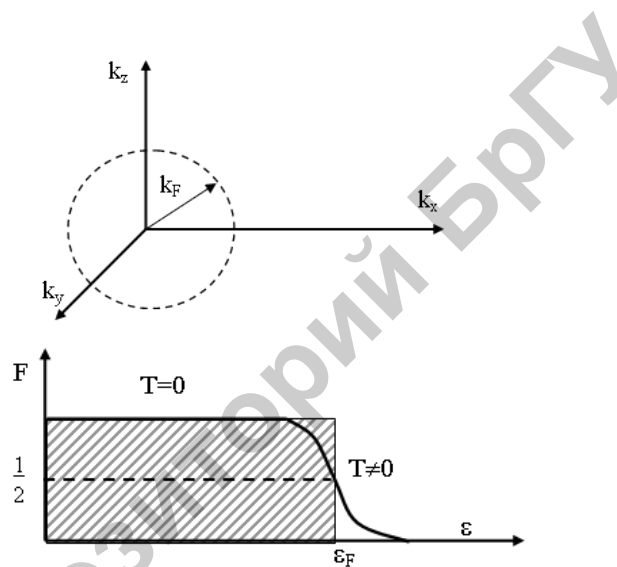


Рисунок 26 – Занятые и свободные состояния

По этой причине положение уровня Ферми в электронном спектре имеет принципиально важное значение. При увеличении температуры происходит размытие границы, т.е. электроны переходят с занятых состояний на свободные. Отметим, что именно электроны, находящиеся вблизи  $\varepsilon_F$ , определяют физические свойства вещества (электронная теплоемкость, диффузия, и т.д.), а их доля от общего числа свободных примерно 1%.

В связи с вышесказанным можно сделать вывод, что определение положения уровня Ферми имеет принципиальное значение. Учитывая то, что реальные кристаллы являются трехмерными, то и положение уровня Ферми зависит от направления в кристалле, а следовательно, и от направления в обратном пространстве. В изотропном пространстве распределение можно представить с помощью рис. 26, т.е. все состояния внутри шара радиусом  $k_F$  (формула 6) являются занятыми. Полученная сферическая поверхность называется *поверхностью Ферми*.

Рассмотрим двухмерную решетку.

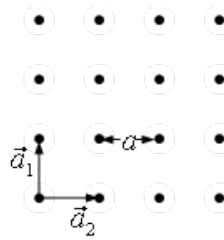


Рисунок 27 – Двухмерная кристаллическая решетка

Здесь  $\vec{a}_1 = a \cdot \vec{i}$ ,

$\vec{a}_2 = a \cdot \vec{j}$ .

Вектор трансляции равен:  $\vec{T} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$ .

Построим обратную решетку, векторы которой равны:

$$\vec{b}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}.$$

В нашем случае:

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \vec{i}, \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \vec{j}. \end{cases}$$

(7)

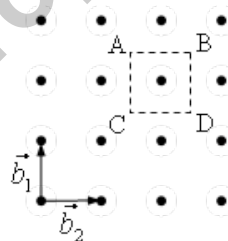


Рисунок 28 – Обратная двухмерная решетка

Построим зону Бриллюэна. Полученный квадрат ABCD является первой зоной Бриллюэна. Заметим, что *поверхность Ферми (поверхность максимальной энергии)*, находится в обратном пространстве.

Рассмотрим трехмерную кубическую решетку

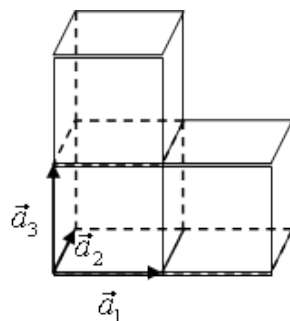


Рисунок 29 – Трехмерная кристаллическая решетка

$$\text{Здесь } \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \vec{i}, \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \vec{j}, \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \vec{k}, \end{cases} \quad (8)$$

где  $\vec{a}_1 = a \cdot \vec{i}$ ,  $\vec{a}_2 = a \cdot \vec{j}$ ,  $\vec{a}_3 = a \cdot \vec{k}$ .

Имеем, что зона Бриллюэна для трехмерной кубической решетки в обратном пространстве представляет собой куб с ребром  $\frac{2\pi}{a}$ .

Преобразуем (6) следующим образом:

$$k_F = \left( 3 \frac{\pi^3}{\pi} \frac{8}{8} \frac{a^3}{a^3} n \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{3a^3}{8\pi} n \cdot \frac{8\pi^3}{a^3} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{3a^3}{8\pi} n \right)^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

Рассмотрим металлы разной валентности, полагая, что их структура является кубической.

Валентность равна 1:

1) Это означает, что атом отдает только 1 электрон на внешней оболочке. Тогда для простой решетки элементарная ячейка  $\Omega = a^3$  содержит только 1 атом. Тогда концентрация электронного газа равна:

$$n = \frac{1}{\Omega} = \frac{1}{a^3}. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (9), получим:

$$k_F = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = 0.49 \frac{2\pi}{a}. \quad (11)$$

Отметим, что начало координат находится в центре зоны Бриллюэна. Нарисуем поверхность постоянной энергии (3), для волнового числа (11).

Расстояние от начала координат до зоны Бриллюэна равно  $\frac{\pi}{a}$ . При этом

$k_F = 0.98 \frac{\pi}{a}$ . Это означает, что поверхность Ферми помещается в первую

зону Бриллюэна.

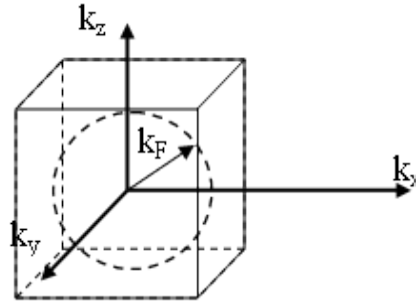


Рисунок 30 – Поверхность Ферми одновалентного металла

2) Рассмотрим двухвалентный металл ( $x=2$ ). Имеем, что

$$n = \frac{2}{a^3}. \quad (12)$$

Волновое число Ферми равно:

$$k_F = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = 0.62 \frac{2\pi}{a}.$$

$$\text{Или } k_F = 1.24 \frac{\pi}{a}. \quad (13)$$

Это означает, что поверхность Ферми не вмещается в первую зону Бриллюэна. Это выглядит следующим образом:

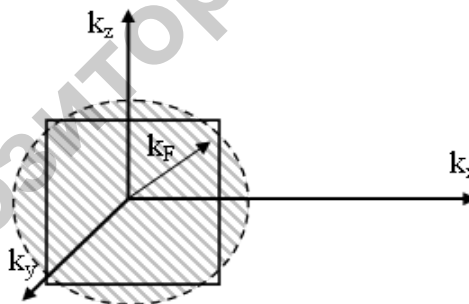
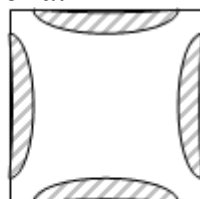


Рисунок 31 – Поверхность Ферми двухвалентного металла  
(Схема расширенных зон.)

Напомним, что поверхность Ферми разделяет занятые и свободные состояния. При этом особый интерес представляет состояние вблизи поверхности Ферми. В связи с этим для представления подобного рода поверхностей Ферми, используют схему приведенных зон: часть поверхности Ферми, которая не вмещается в первую зону Бриллюэна, переворачивают, помещая в первую зону Бриллюэна.



## §10. Дифракция электронных волн. Запрещенная зона

Ранее было установлено, что появление в электронном спектре запрещенных зон является следствием наличия периодичности потенциала. С другой стороны, наличие запрещенных зон можно обосновать при помощи корпускулярно-волнового дуализма. Будем рассматривать электрон как волну де Бройля. Ранее для дифракции рентгеновских лучей было получено уравнение:

$$\vec{k}' - \vec{k} = G_{nkl}, \quad (1)$$

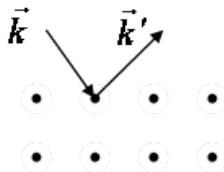


Рисунок 33 – Дифракция рентгеновских лучей

где  $\vec{k}'$  – волновой вектор дифрагированного пучка,  $\vec{k}$  – волновой вектор падающих рентгеновских лучей,  $\vec{G}$  – вектор обратной решетки. Применим уравнение (1) для одномерной кристаллической решетки. Рассмотрим электрон как волну де Бройля. При этом  $\vec{k}$  характеризует бегущую волну,  $\vec{k}'$  – отраженную. Отражение является упругим:

$$k = k' = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2)$$

Вектор обратной решетки равен:

$$2k = G = \frac{2\pi}{a}. \quad (3)$$

С учетом (2) имеем, что:

$$2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{a}, \quad (4)$$

$$\text{где } \lambda = 2a. \quad (5)$$

Схематически это можно представить следующим образом:

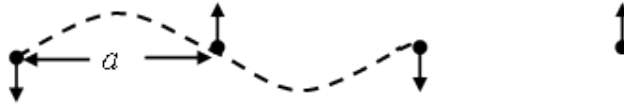


Рисунок 34 – Волна де Бройля для электрона в одномерной решетке

Из рисунка 34 видно, что волна де Бройля на соседних узлах совершает колебательные движения в противофазе. Это означает, что сдвиг фаз между ближайшими узлами  $\Delta\varphi = \pi$ . Это соответствует стоячей волне. Если длина волны де Бройля равна  $2a$ , а это соответствует границе зоны Бриллюэна  $k = \frac{\pi}{a}$ , образуется стоячая электронная волна.

Известно, что в случае стоячей волны отсутствует перенос энергии. Это соответствует разрыву энергии в электронном спектре. Для [модели Кронига-Пенни](#) это выглядит следующим образом:

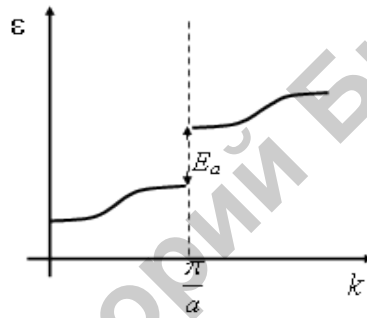


Рисунок 35 – Появление щели в электронном спектре

## §11. Эффективная масса электрона

Рассмотрим электрон в кристалле, на который действует внешнее электрическое поле  $E$ . Согласно второму закону Ньютона:

$$e\vec{E} + \vec{f}_i = m\vec{a}, \quad (1)$$

где  $e\vec{E}$  – сила со стороны электрического поля (внешняя),  $\vec{f}_i$  – сила, действующая на электрон со стороны кристаллического поля.

Уравнение (1) определяет динамику электрона при переносе электрического заряда. В уравнении (1) особую трудность представляет нахождение  $\vec{f}_i$ , т.к. окружение электрона является весьма неоднородным. С этой целью уравнение преобразуем следующим образом:

$$e\vec{E} = m\vec{a} - \vec{f}_i = m^*\vec{a}. \quad (2)$$

Тем самым вводим так называемую *эффективную массу*  $m^*$ .

Как видно из (2), электрон с массой  $m^*$  можно считать свободным. Строго говоря, он является квазичастицей, т.к. масса  $m^*$  учитывает действие кристаллического поля. Квазичастица может существовать только в определенных средах. Данная масса  $m^*$  получила название *эффективной массы*.

Следует отметить, что эффективная масса  $m^*$  не отражает инерционных характеристик электрона. Эффективная масса является коэффициентом пропорциональности между внешней силой  $\vec{F}$ , действующей на электрон в кристалле, и ускорением:

$$\vec{F} = m^* \vec{a}. \quad (3)$$

Вычислим величину эффективной массы. Воспользуемся теорией корпускулярно волнового дуализма. Будем считать, что электрон является волной де Бройля и частицей. Для волновых процессов скорость передачи энергии определяется групповой скоростью:

$$V_g = \frac{d\omega}{dk}. \quad (4)$$

Будем рассматривать одномерный случай. Для кванта энергии имеем:

$$\varepsilon = \hbar\omega. \quad (5)$$

$$\text{Тогда } \omega = \frac{\varepsilon}{\hbar}. \quad (6)$$

Подставим (6) в (4):

$$V_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk}. \quad (7)$$

Если электрон разгоняется с ускорением  $\vec{a}$  под действием внешних сил, то величина этого ускорения равна:

$$a = \frac{dV_g}{dt}. \quad (8)$$

Подставим (7) в (8):

$$a = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\varepsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt}. \quad (9)$$

Согласно уравнению (2) электрон с массой  $m^*$  можно считать свободным. Для свободного электрона имеем, что:

$$p = \hbar k. \quad (10)$$

Согласно второму закону Ньютона:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}. \quad (11)$$

Подставляя (10) в (11), для одномерного случая получим:

$$\hbar \frac{dk}{dt} = F. \quad (12)$$

$$\text{Или } \frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar}. \quad (13)$$

Подставим (13) в(9):

$$a = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} F,$$

$$F = \frac{\hbar^2 a}{\frac{d^2 \varepsilon}{dk^2}}. \quad (14)$$

Сопоставляя (3) и (14) получим, что:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 \varepsilon}{dk^2}}. \quad (15)$$

Для [модели Кронига-Пенни](#) эффективная масса равна:

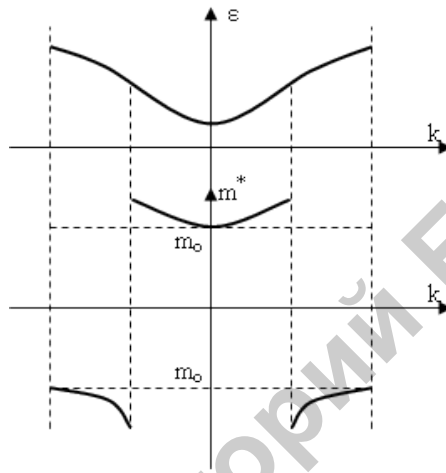


Рисунок 36 – Эффективная масса для модели Кронига-Пенни

Для трехмерного кристалла эффективная масса является тензором:

$$m^*_{uv} = \begin{vmatrix} m^*_{xx} & m^*_{xe} & m^*_{xz} \\ m^*_{yx} & m^*_{yy} & m^*_{yz} \\ m^*_{zx} & m^*_{zy} & m^*_{zz} \end{vmatrix}. \quad (16)$$

Компоненты тензора вычисляются следующим образом:

$$m^*_{uv} = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_u \partial k_v}}, \quad (17)$$

где  $u, v$  – набор декартовых координат.



# Магнитные свойства твердых тел

## §1. Магнитная восприимчивость. Термодинамика магнетиков

Явление магнетизма было обнаружено около тысячи лет тому назад в греческой провинции Магнезия. Только в 1970 году Неэман была разгадана природа магнитных свойств магнетита  $FeO \cdot Fe_2O_3$ .

Все вещества в природе являются магнитными. Следует при этом отметить, что магнетизм является сугубо квантовым явлением, т.к. он обусловлен орбитальным и спиновым магнитным моментом электрона.

Все магнитные материалы можно разделить на 5 больших групп:

- a) диамагнетики
- b) парамагнетики
- c) ферромагнетики
- d) антиферромагнетики
- e) ферримагнетики

В дальнейшем будем использовать систему единиц Гаусса.

*Намагниченность* – магнитный момент единицы объема вещества ( $\vec{M}$ ). Коэффициент пропорциональности между намагниченностью  $\vec{M}$  и внешним магнитным полем, приложенным к данному материалу, называется *магнитной восприимчивостью*  $\chi$ :

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1)$$

Она является своего рода откликом магнитного материала на внешнее поле, при этом отдельные материалы втягиваются в магнитное поле, другие – выталкиваются.

Допустим, что магнитный образец находится во внешнем магнитном поле  $\vec{H}$ . В данном случае происходит процесс намагничивания, т.е. элементарные магнитные моменты электронов выстраиваются вдоль или против поля, в зависимости от рода материала и создают дополнительное внутреннее магнитное поле. Тогда индукция магнитного поля равна:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} \quad (2)$$

Т.к. векторы  $\vec{B}, \vec{H}$  и  $\vec{M}$  в нашем случае коллинеарны, то:

$$B = H + 4\pi \chi H,$$

или

$$B = H(1 + 4\pi \chi) \quad (3)$$

Введем понятие *магнитной проницаемости* как коэффициент пропорциональности между внешним полем  $\vec{H}$  и индукцией  $\vec{B}$ :

$$\vec{B} = \mu \vec{H}. \quad (4)$$

Тогда  $\mu = 1 + 4\pi \chi$ . (5)

- 1) диамагнетики:  $\chi < 0, \mu < 1$ . Они выталкиваются из магнитного поля ( $Cu, Ag, Au$ )

- 2) парамагнетики:  $\chi > 0, \mu > 1$ . (*Fe* выше *Tc*)
- 3) ферромагнетики:  $\chi \gg 0, \mu \gg 1$ . (*Fe, Co, Ni*)
- 4) антиферромагнетики:  $\chi > 0, \mu > 1$ . (*MnO, FeO, NiO*)
- 5) ферримагнетики:  $\chi \gg 0, \mu \gg 1$ . (*FeO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg · Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*).

Запишем первый закон термодинамики для магнитных материалов. Из электродинамики известно, что элементарная работа, которую выполняет внешнее магнитное поле по намагничиванию материалов, рассчитывается следующим образом:

$$\delta A = - \frac{H}{4\pi} dB \quad (6)$$

Знак « $\leftarrow$ » означает, что работа выполняется над системой. Тогда

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (7)$$

$$\text{Или } \delta Q = dU - \frac{H}{4\pi} dB, \quad (8)$$

$$dU = \delta Q + \frac{H}{4\pi} dB \quad (9)$$

Из (9) видно, что внутренняя энергия состоит из двух компонент: тепловой энергии и магнитной энергии. Теплоемкость системы равна

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V, \quad (10)$$

$$C_V = \underbrace{\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V}_{C_{V1}} + \underbrace{\left( \frac{H}{4\pi} \frac{dB}{dT} \right)_V}_{C_{V2}}. \quad (11)$$

Здесь  $C_{V1}$  – обусловлена движением молекул и взаимодействием между ними.

$C_{V2}$  – магнитная теплоемкость, обусловленная намагничиванием.

Используя (3), получим, что (12)

$$dB = dH + 4\pi \chi dH \quad (13)$$

В (13) второе слагаемое определяет намагниченность вещества. Поэтому в (9) будем рассматривать только второе слагаемое в (13).

$$\text{А именно } dB = 4\pi \chi dH. \quad (14)$$

$$\text{Тогда } dU = \delta Q + H\chi dH \quad (15)$$

Из второго закона термодинамики следует:

$$\delta Q = TdS. \quad (16)$$

$$\text{Или } dU = TdS + H\chi dH. \quad (17)$$

Тогда восприимчивость для адиабатического намагничивания равна:

$$\chi = \frac{1}{H} \left( \frac{dU}{dH} \right)_S.$$

## §2. Диамагнетизм свободных атомов. Прецессия Лармора

Рассмотрим водородоподобный атом, находящийся во внешнем магнитном поле  $\vec{B}$ . Атом будем рассматривать в рамках модели Бора.

1. Рассмотрим первый случай. Магнитное поле  $\vec{B}$  направлено перпендикулярно плоскости орбиты электрона «от нас».

Определим все силы, действующие на электрон.

Вначале рассмотрим атом без магнитного поля. Второй закон Ньютона имеет вид:

$$F_k = ma_u, \text{ где } F_k \text{ – сила Кулона.} \quad (1)$$

$$a_u = \omega_0^2 r \text{ – центростремительное ускорение.} \quad (2)$$

$$F_k = m\omega_0^2 r \quad (3)$$

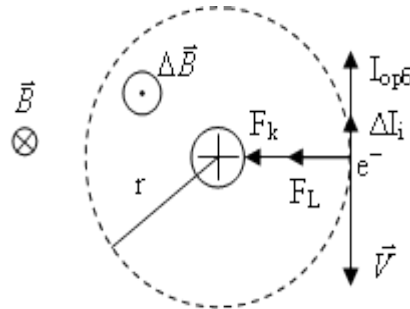


Рисунок 1 – Атом во внешнем поле

Приложим поле  $\vec{B}$ . На электрон будет действовать дополнительно сила Лоренца:

$$\vec{F}_L = \frac{e}{c}[\vec{V}, \vec{B}], \text{ направленная к центру (рисунок 1).} \quad (4)$$

$$F_L = \frac{e}{c}VB \text{ – т.к. } \vec{B} \perp \vec{V} \quad (5)$$

Второй закон Ньютона имеет вид:

$$F_k + F_L = m\omega^2 r, \quad (6)$$

$$\text{или } m\omega_0^2 r + \frac{e}{c}VB = m\omega^2 r, \quad (7)$$

$$\frac{e}{c}VB = mr(\omega^2 - \omega_0^2) \quad (8)$$

Т.к. все знаки мы учли заранее, то согласно (8) имеем увеличение угловой скорости вращения электрона. Это своего рода отклик атома на действие внешнего магнитного поля. Найдем увеличение данной скорости  $\omega_L = \omega - \omega_0$ . Преобразуя (8), получим, что

$$\frac{e}{c}VB = mr(\omega - \omega_0)(\omega + \omega_0) \quad (9)$$

Заметим, что увеличение  $(\omega - \omega_0) \ll \omega_0$ . Следовательно, сумму  $\omega + \omega_0$  можно представить как  $\omega + \omega_0 \approx 2\omega_0$ . (10)

Тогда увеличение частоты  $\omega_L$  равно

$$\omega - \omega_0 = \omega_L \text{ – частота Лармора.}$$

Получим

$$\frac{e}{c}VB = 2mr\omega_0\omega_L, \quad (11)$$

$$\omega_0 r = V,$$

$$\omega_L = \frac{e}{2mc}B. \quad (12)$$

(12) – увеличение частоты вращения электрона.

Известно, что вращаясь электрон создает элементарный ток  $I_{\text{орб}}$ . При наложении магнитного поля частота вращения электрона увеличивается, а, следовательно, увеличивается и величина  $I_{\text{орб}}$ . Увеличение  $\Delta I_i$  равно

$$\Delta I_i = e\Delta v_L, \quad (13)$$

$$\text{где } \Delta v_L = \frac{\omega_L}{2\pi}. \quad (14)$$

Определим направление магнитного поля  $\Delta \vec{B}$ , которое создает дополнительный ток  $\Delta I$ . См. рисунок 1.

Вывод: поле  $\Delta \vec{B}$ , которое создает дополнительный ток  $\Delta I_i$ , направлено против внешнего магнитного поля  $\vec{B}$ . Это и есть частный случай проявления электромагнитной индукции. А именно, согласно правилу Ленца система всегда реагирует так, чтобы уменьшить действие внешнего поля. Следует отметить, что при возбуждении индукционного тока  $\Delta I_v$  наводится магнитный момент  $\Delta M$ :

$$\Delta M = \frac{1}{c}\Delta I_i S, \quad (15)$$

где  $S$  – площадь кругового тока.

Здесь

$$S = 4\pi r^2 \quad (16)$$

Т.к.  $\Delta \vec{M}$  направлен против поля, то атом будет выталкиваться из этого поля. Следовательно, имеем отношение с диамагнитным эффектом. Заметим, что у диамагнетиков магнитный момент  $\Delta \vec{M}$  наводится магнитным полем. А именно, в отсутствие внешнего поля  $\vec{B}$  магнитный момент (15) равен 0. Получим, что

$$\Delta I_i = e \frac{\omega_L}{2\pi} = \frac{e}{2\pi} \frac{eB}{2mc} = \frac{e^2 B}{4\pi mc}. \quad (17)$$

Тогда

$$\Delta M = \frac{1}{e} \frac{e^2 B}{4\pi mc} \pi r^2 = \frac{e^2 B}{4mc^2} r^2 \quad (18)$$

2. Второй случай. Поле  $\vec{B}$  направлено «к нам».

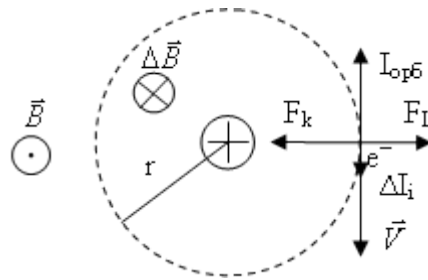


Рисунок 2 – Атом во внешнем поле

Имеем, что сила Лоренца направлена от центра атома. Тогда второй закон Ньютона имеет вид:

$$F_k + F_L = m\omega^2 r,$$

$$F_L = mr\omega_0^2 - mr\omega^2.$$

Или

$$\frac{e}{c}VB = mr(\omega_0^2 - \omega^2) \quad (19)$$

Все слагаемые в (19) – заведомо положительны. Следовательно, имеем уменьшение частоты вращения, т.е.  $\omega_0 > \omega$ .

Ларморовская частота  $\omega_L$

$$\omega_L = \frac{eB}{2mc}. \quad (20)$$

Легко показать, что момент  $\Delta\vec{M}$  направлен противоположно внешнему полю  $\vec{B}$ , т.е. опять имеем диамагнитный эффект.

3. Третий случай. Поле  $\vec{B}$  направлено под углом к плоскости орбиты.

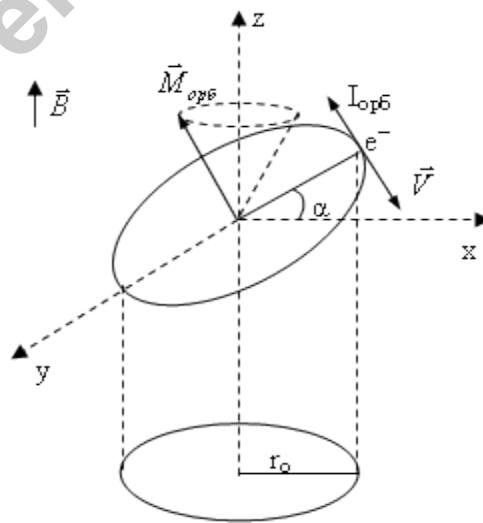


Рисунок 3 – Атом во внешнем поле

Результатом взаимодействия кругового тока с магнитным полем  $\vec{B}$  будет так называемая прецессия. А именно, вектор  $\vec{M}$  кругового тока будет описывать коническую поверхность, и плоскость орбиты начнет прецессировать (рисунок 3). Согласно Лармору частота прецессии равна:

$$\omega_L = \frac{eB}{2mc}. \quad (21)$$

А именно, наводится магнитный момент  $\Delta \vec{M}$  равный (18), направленный в противоположную сторону орбитальному моменту, т.е. опять видим проявление диамагнитного эффекта. Используя (18), рассчитаем диамагнитную восприимчивость свободного атома с порядковым номером  $Z$ . Согласно теории Шредингера понятие орбиты не имеет смысла. Имеем распределение электронной плотности:

$$\rho_j(r) = |\psi_j(\vec{r})|^2.$$

Согласно теории Шредингера мы можем рассчитать только среднее значение расстояние  $j$ -го электрона от ядра. А именно

$$\bar{r}_j^2 = \int r_j^2 |\psi_j(r)|^2 dV, \quad (22)$$

$$\text{тогда } \Delta M = \frac{e^2 B}{4mc^2} \bar{r}^2 \quad (23)$$

Наведенный магнитный момент атома равен:

$$\Delta M_{am} = \frac{e^2 B}{4mc^2} \sum_{j=1}^Z \bar{r}_j^2 \quad (24)$$

Заметим, что формула (18) получена для случая, когда плоскость орбиты перпендикулярна магнитному полю (случай 1 и 2). В нашем случае это не так. Спроецируем орбиту в плоскости  $XY$ . В (18), строго говоря, должно быть  $r_0$ . Другими словами модифицируем (18) для наиболее общего случая 3:

$$\Delta M = \frac{e^2 B}{4mc^2} r_0^2, \quad (25)$$

$$\text{где } r_0^2 = x^2 + y^2, \\ r^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

Если распределение электронной плотности  $\rho$  является сферически симметричным (зависит только от  $r$  и не зависит от  $\theta$  и  $\varphi$ ), получим что

$$\bar{x}^2 = \bar{y}^2 = \bar{z}^2 = \int x^2 \rho(x, y, z) dz dy dx,$$

$$\text{где } \bar{r}_0^2 = 2\bar{x}^2.$$

$$\text{Тогда } \bar{r}^2 = 3\bar{x}^2, \text{ или } \frac{\bar{r}_0^2}{\bar{r}^2} = \frac{2}{3}.$$

$$\text{Имеем } \bar{r}_0^2 = \frac{2\bar{r}^2}{3}. \quad (26)$$

Окончательно получим, что

$$\Delta M = \frac{e^2 B}{6mc^2} \bar{r}^2, \quad (27)$$

$$\Delta M = - \frac{e^2 B}{6mc^2} \bar{r}^2. \quad (28)$$

Знак «—» означает, что наведенный момент направлен противоположно орбитальному.

Для атома:

$$\Delta M_{am} = - \frac{e^2 B}{6mc^2} \sum_{j=1}^z \bar{r}_j^2. \quad (29)$$

Для моля вещества:

$$\Delta M_{\mu} = \Delta M_{am} N_A = - \frac{e^2 N_A B}{6mc^2} \sum_{j=1}^z \bar{r}_j^2. \quad (30)$$

С учетом

$$\Delta M = \chi H. \quad (31)$$

(30) запишем:

$$\Delta M_{\mu} = - \frac{e^2 N_A}{6mc^2} H \sum_{j=1}^z \bar{r}_j^2. \quad (32)$$

Тогда

$$\chi_d = - \frac{e^2 N_A}{6mc^2} \sum_{j=1}^z \bar{r}_j^2 \quad (33)$$

(33) – диамагнитная восприимчивость 1 моля вещества.

$[\chi_d] = \frac{см^3}{моль}$  – единица измерения в системе Гаусса.

Для полупроводников  $A^3B^5$  диамагнитная восприимчивость приблизительно равна

$$\chi_d \approx 10 \div 13 \cdot 10^{-6} \frac{см^3}{моль}.$$

### §3. Диамагнетизм Ландау

#### Классический подход

Если на движущий электрон действует внешнее поле  $\vec{H}$ , которое направлено под углом к скорости  $\vec{V}$ , то электрон перемещается по спирали. При этом движение является непрерывным, и никакого диамагнитного эффекта не наблюдается. Другими словами, «классический» электрон не обладает магнитными свойствами.

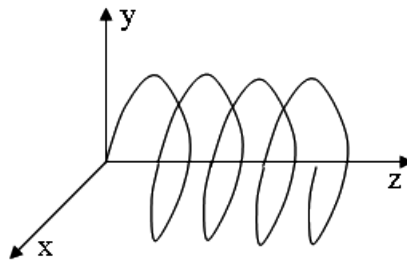


Рисунок 4 – Движение электрона по спирали

Более строго данный вывод можно обосновать, используя термодинамический подход. Воспользуемся понятием свободной энергии:

$$dF = -SdT - pdV . \quad (1)$$

Поместим электронный газ в магнитное поле. Будем считать, что объем газа  $V$  постоянный. Получим, что

$$dF = -SdT + \vec{H}d\vec{M} \quad (2)$$

Формула (2) записана в предположение, что газ намагничивается во внешнем магнитном поле. В случае диамагнитного эффекта намагниченность  $\vec{M}$  направлена обратно по отношению к полю  $\vec{H}$  :

$$dF = -SdT - HdM . \quad (3)$$

С учетом того, что

$$M = \chi H , \quad (4)$$

получим

$$dF = -SdT - H\chi dH . \quad (5)$$

При постоянной температуре восприимчивость равна:

$$\chi = - \frac{1}{H} \left( \frac{dF}{dH} \right)_T , \text{ где} \quad (6)$$

$$F = -kT \ln Z . \quad (7)$$

Статистический интеграл  $Z$  равен:

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma . \quad (8)$$

$$d\Gamma = d^{3N} p d^{3N} q . \quad (9)$$

В классической физике магнитное поле вводится следующим образом:

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} , \quad (10)$$

где  $\vec{p}$  – обобщенный импульс,  $\vec{A}$  – векторный потенциал.

$$\vec{H} = \text{rot} \vec{A} \quad (11)$$

При наличии поля  $\vec{H}$  интегрирование в (8) заменяем интегрированием по обобщенному импульсу (10), т.е.:

$$d^{3N} \vec{p} = d^{3N} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)$$



В результате имеем, что статистический интеграл (8), как такового поля  $\vec{H}$  в себя не включает. Это означает, что магнитная восприимчивость электронного газа с учетом (10) равна:

$$\chi = kT \frac{\partial}{\partial H} (\ln Z)_T = 0.$$

Вывод: классический электронный газ не обладает магнитными свойствами.

## Квантовый подход

Рассмотрим электрон, который находится во внешнем магнитном поле  $\vec{H}$ . Гамильтониан  $\hat{H}$  равен

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \hat{p} - \frac{e}{c} \hat{A} \right)^2 + U(x, y, z), \quad (1)$$

где  $\hat{A}$  – оператор векторного потенциала,  $\hat{p}$  – оператор импульса.

$$\vec{H} = \text{rot} \vec{A}. \quad (2)$$

$$\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla}. \quad (3)$$

$U$  – потенциальная энергия.

Стационарное уравнение Шредингера имеет вид:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}) \quad (4)$$

Наша задача состоит в решении (4). Выберем поле вдоль оси  $Z$ . Тогда векторный потенциал можно взять в виде:

$$A_x = -Hy, A_y = 0, A_z = 0 \quad (5)$$

Проверим, удовлетворяет ли (5) уравнению (2).

$$\vec{H} = \text{rot} \vec{A} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ -Hy & 0 & 0 \end{vmatrix} = \vec{i}(0) - \vec{j} \left( 0 + \frac{\partial}{\partial z}(Hy) \right) + \vec{k} \left( 0 + \frac{\partial}{\partial y}(Hy) \right) = H\vec{k}.$$

Имеем, что поле  $\vec{H}$  направлено вдоль оси  $O_z$ .

Запишем квадрат обобщенного импульса:

$$\left( \hat{p} - \frac{e}{c} \hat{A} \right)^2 = \left( \hat{p}_x - \frac{e}{c} \hat{A}_x \right)^2 + \left( \hat{p}_y - \frac{e}{c} \hat{A}_y \right)^2 + \left( \hat{p}_z - \frac{e}{c} \hat{A}_z \right)^2, \quad (6)$$

где

$$\left( \hat{p} - \frac{e}{c} \hat{A} \right)^2 = \left( \hat{p}_x - \frac{e}{c} \hat{A}_x \right)^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2, \quad (7)$$

$$\left( \hat{p}_x - \frac{e}{c} \hat{A}_x \right)^2 = \hat{p}_x^2 - \frac{e}{c} \hat{p}_x \hat{A}_x - \frac{e}{c} \hat{A}_x \hat{p}_x + \frac{e^2}{c^2} \hat{A}_x^2, \quad (8)$$

$$\left( \hat{p}_x - \frac{e}{c} \hat{A}_x \right)^2 = \hat{p}_x^2 - \frac{e}{c} \left( \hat{p}_x \hat{A}_x + \hat{A}_x \hat{p}_x \right) + \frac{e^2}{c^2} \hat{A}_x^2. \quad (9)$$

Воспользуемся перестановочным соотношением для оператора проекции импульса.

$$\widehat{p}_x \widehat{F}_x - \widehat{F}_x \widehat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (-Hy) \widehat{F}_x. \quad (10)$$

В нашем случае  $F_x = A_x = -Hy$ . Имеем, что

$$\widehat{p}_x \widehat{A}_x - \widehat{A}_x \widehat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (-Hy) = 0. \quad (11)$$

$$\text{Коммутатор } [P_x, A_x] = 0. \quad (12)$$

С учетом (12), (9) переписывается в виде:

$$\left(\widehat{p}_x - \frac{e}{c} \widehat{A}_x\right)^2 = \widehat{p}_x^2 - \frac{2e}{c} \widehat{p}_x \widehat{A}_x + \frac{e^2}{c^2} \widehat{A}_x^2. \quad (13)$$

Подставим (13) в (7):

$$\begin{aligned} \left(\widehat{p} - \frac{e}{c} \widehat{A}\right)^2 &= \widehat{p}^2 - \frac{2e}{c} \widehat{p}_x \widehat{A}_x + \frac{e^2}{c^2} \widehat{A}_x^2 = \left|\widehat{A}_x = -Hy\right| = \widehat{p}^2 + \frac{2e}{c} \widehat{p}_x Hy + \frac{e^2}{c^2} H^2 y^2 = \\ &= \left|\widehat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right| = \widehat{p}^2 - \frac{2e}{c} Hy i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e^2}{c^2} H^2 y^2. \end{aligned} \quad (14)$$

С учетом (14), (1) имеет вид:

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}}{2m} - \frac{2eHyi\hbar}{2mc} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e^2}{2mc^2} H^2 y^2 + U(x, y, z), \quad (15)$$

где

$$\frac{\widehat{p}}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad (16)$$

Или

$$\psi \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{eHyi\hbar}{mc} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e^2}{2mc^2} H^2 y^2 + U(x, y, z) \right] = \varepsilon \psi.$$

Ограничимся рассмотрением свободного электрона, т.е.  $U(x, y, z) = 0$ .

Тогда уравнение Шредингера переписывается в виде:

$$\psi \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{eHyi\hbar}{mc} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e^2}{2mc^2} H^2 y^2 \right] = \varepsilon \psi. \quad (17)$$

Решение (17) будем искать в виде:

$$\psi(x, y, z) = e^{i\alpha x + i\beta z} \varphi(y) \quad (18)$$

Имеем, что

$$\nabla^2 \psi = -\alpha^2 \psi - \beta^2 \psi + e^{i\alpha x + i\beta z} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \varphi(y), \quad (19)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \psi = i\alpha \psi. \quad (20)$$

Подставляя (18), (19), (20) в (17), получим:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\alpha^2 + \beta^2) \psi - \frac{\hbar^2}{2m} e^{i\alpha x + i\beta z} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \varphi(y) + \frac{\hbar e}{mc} Hy \alpha \psi + \frac{e^2}{2mc^2} H^2 y^2 \psi = \varepsilon \psi. \quad (21)$$

Сократим на фазовый множитель  $e^{i\alpha x + i\beta z}$ :

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\alpha^2 + \beta^2)\varphi(y) - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\hbar e}{mc}Hy\alpha\varphi + \frac{e^2}{2mc^2}H^2y^2\varphi = \varepsilon\varphi \quad (22)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\varphi + \frac{\hbar e}{mc}Hy\alpha\varphi + \frac{e^2}{2mc^2}H^2y^2\varphi = \left(\varepsilon - \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} - \frac{\hbar^2\beta^2}{2m}\right)\varphi. \quad (23)$$

Введем новые переменные:

$$\left. \begin{aligned} y &= y' - \frac{\hbar\alpha c}{eH} \\ E &= \varepsilon - \frac{\hbar^2\beta^2}{2m} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Подставляя (24) в (23) получим, что уравнение имеет вид:

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y'^2}\varphi(y') + \frac{\hbar e}{mc}Hy'\alpha\varphi(y') - \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\varphi(y') + \frac{e^2}{2mc^2}H^2y'^2\varphi(y') - \frac{\hbar e\alpha}{mc}Hy'\varphi(y') + \\ &+ \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\varphi(y') = \left(E - \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\right)\varphi(y'). \end{aligned} \quad (25)$$

Упрощая (25), получим:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y'^2}\varphi(y') + \frac{e^2}{2mc^2}H^2y'^2\varphi(y') = E\varphi(y'). \quad (26)$$

Введем т.н. *циклотронную частоту*  $\omega_H$ :

$$\omega_H = \frac{eH}{mc}. \quad (27)$$

Тогда (26) имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y'^2}\varphi(y') + \frac{m\omega_H^2}{2}H^2y'^2\varphi(y') = E\varphi(y'). \quad (28)$$

Здесь

$$\frac{1}{2}m\omega_H^2y'^2 = \frac{ky'^2}{2}. \quad (29)$$

Получили уравнение Шредингера для гармонического осциллятора, потенциальная энергия которого равна  $\frac{ky'^2}{2}$ . При этом потенциальная энергия (29) обусловлена взаимодействием электрона с магнитным полем. Решение уравнения Шредингера для гармонического осциллятора хорошо известно:

$$E = \hbar\omega_H\left(n + \frac{1}{2}\right), \text{ где } n=0, 1, 2, \dots \quad (30)$$

Отличительной особенностью (30) является то, что спектр энергии  $E_n$  является дискретным или квантованным. Учтем, что энергия в уравнении Шредингера  $\varepsilon$  с учетом (24) равна:

$$\varepsilon = E + \frac{\hbar^2\beta^2}{2m} = \hbar\omega_H\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2\beta^2}{2m} \quad (31)$$

$\varepsilon$  – истинный спектр электрона в магнитном поле.

Таким образом, истинная энергия в магнитном поле состоит из двух слагаемых: дискретного (30), а так же  $\frac{\hbar^2 \beta^2}{2m}$ , которое изменяется непрерывно.

Выясним физический смысл  $\frac{\hbar^2 \beta^2}{2m}$ .

Учтем, что

$$\psi = e^{i\alpha x + i\beta z} \varphi(y).$$

Видно, что число  $\beta$  связано с Z-компонентой волновой функции, т.е.

$$\psi(r) = e^{i\beta z}.$$

Таким образом, второе слагаемое (31) представляет собой кинетическую энергию электрона вдоль оси Z (вдоль магнитного поля).

Согласно (30) первое слагаемое в (31) принимает дискретные значения.

$$\left. \begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2} \hbar \omega_H \\ E_1 &= \frac{3}{2} \hbar \omega_H \\ E_2 &= \frac{5}{2} \hbar \omega_H \end{aligned} \right\} \text{ – уровни Ландау.}$$

Известно, что  $\omega_H$  – циклотронная частота, следовательно, на данных уровнях электрон вращается с частотой  $\omega_H$ , которая пропорциональна величине магнитного поля  $\vec{H}$

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

Диамангнитную восприимчивость можно вычислить, используя ранее полученную формулу для свободной энергии:

$$\chi = - \frac{1}{H} \left( \frac{dF}{dH} \right)_T \quad (32)$$

$$F = -kT \ln Z \quad (33)$$

$$Z = \sum_{i=1}^N e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (34)$$

(34) – статистическая сумма.  $\varepsilon_i$  – представляет собой полученный энергетический спектр (31).

Подставим (31) в (34), а затем в (33) (32), получим:

$$\chi_d = - \frac{e^2 k_F}{12\pi^2 mc^2}, \quad (35)$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}},$$

где  $n$  – концентрация газа.

## §4. Магнитные свойства молекул

Согласно квантовой теории распределение электронной плотности для молекул можно записать в виде:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi^{i_{MO}}(\vec{r})|^2, \quad (1)$$

где  $\psi^{i_{MO}}(\vec{r})$  – волновая функция  $i$ -той молекулярной орбитали, которая представляет собой решение уравнения Шредингера для молекулы:

$$\hat{H}_0 \psi_{MO}(\vec{r}) = E \psi_{MO}(\vec{r}). \quad (2)$$

Рассмотрим двухатомную молекулу. Нарисуем линии равной плотности, т.е. геометрическое место точек, для которых  $\rho = \text{const}$ . Вблизи ядра они сферически симметричны, однако между атомами они заметно начинают искривляться, образуя т.н. «электронный мостик» ковалентной связи.

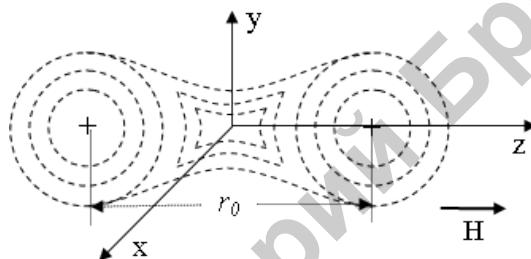


Рисунок 5 – Распределение электронной плотности для двухатомной молекулы

Как видно из данного рисунка, между атомами в молекуле существует ковалентная связь, т.к. вдоль химической связи (ось  $Z$ ) образован электронный мостик (обобщенные электроны). Наша задача состоит в вычислении магнитной восприимчивости данной молекулы. Для этого необходимо решить уравнение Шредингера для данной молекулы, находящейся во внешнем магнитном поле  $\vec{H}$ . Ограничимся одноэлектронным приближением для отдельной молекулярной орбитали. Гамильтониан запишем в виде

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{p} - \frac{e}{c} \hat{A})^2 + U(x, y, z) \quad (3)$$

Т.к. поле направлено вдоль оси  $Z$ , то векторный потенциал возьмем в виде:

$$A_x = -\frac{1}{2} Hy, \quad A_y = \frac{1}{2} Hx, \quad A_z = 0 \quad (4)$$

Проверим правильность выбора. Для этого вычислим напряженность поля  $\vec{H}$

$$\vec{H} = \text{rot} \vec{A} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ -\frac{1}{2}Hy & \frac{1}{2}Hx & 0 \end{vmatrix} = \vec{i} \left( -\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{Hx}{2} \right) \right) + \vec{j} \left( \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{Hy}{2} \right) \right) + \vec{k} \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{Hx}{2} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{Hy}{2} \right) \right) =$$

$$= \frac{1}{2}H\vec{k} + \frac{1}{2}H\vec{k} = H\vec{k}.$$

Действительно, поле направлено вдоль оси  $O_z$ .

Используя стандартную методику предыдущего параграфа, получим:

$$\left( \hat{p} - \frac{e}{c} \hat{A} \right)^2 = \left( \hat{p}_x - \frac{e}{c} \hat{A}_x \right)^2 + \left( \hat{p}_y - \frac{e}{c} \hat{A}_y \right)^2 + \hat{p}_z^2 = \left[ \hat{p}_x, \hat{A}_x \right] = 0, \left[ \hat{p}_y, \hat{A}_y \right] = 0 =$$

$$= \hat{p}^2 - \frac{2e}{c} \left( \hat{p}_x \hat{A}_x + \hat{p}_y \hat{A}_y \right) + \frac{e^2}{c^2} \hat{A}_x^2 + \frac{e^2}{c^2} \hat{A}_y^2 = \hat{p}^2 - \frac{2e}{c} \left( \hat{p}_x \hat{A}_x + \hat{p}_y \hat{A}_y \right) + \frac{e^2}{c^2} \left( \hat{A}_x^2 + \hat{A}_y^2 \right). \quad (5)$$

Подставляя (5) в (3), получим:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \left( \hat{p} - \frac{e}{c} \hat{A} \right)^2 - \frac{e}{mc} \left( \hat{p}_x \hat{A}_x + \hat{p}_y \hat{A}_y \right) + \frac{e^2}{2mc^2} \left( \hat{A}_x^2 + \hat{A}_y^2 \right) + U(x, y, z), \quad (6)$$

или

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{eH}{2mc} (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) + U(x, y, z), \quad (7)$$

где  $\frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ .

Т.к.  $\chi = -\frac{1}{H} \left( \frac{dF}{dH} \right)_T$ , то в (7) разумно ограничиться рассмотрением толь-

ко слагаемых, зависящих от поля  $\vec{H}$ . А именно

$$\hat{H}(H) = -\frac{eH}{2mc} (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} (x^2 + y^2). \quad (8)$$

Известно, что

$$x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = \hat{L}_z, \quad (9)$$

где  $\hat{L}_z$  – оператор момента количества движения. Используя выражение для магнетона Бора, получим

$$\frac{e}{2mc} = \mu_B, \quad (10)$$

$$\mu_B \hat{L}_z = \hat{M}_z, \quad (11)$$

$$\hat{H}(H) = -\hat{I} \hat{L}_z + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} (x^2 + y^2). \quad (12)$$

Первое слагаемое пропорционально  $H$ , второе –  $H^2$ . Следовательно, вклад второго слагаемого будет существенно больше. А именно

$$\hat{H}' = \hat{I} \hat{L}_z,$$

$$\begin{aligned}\widehat{H}_0(H) &= \frac{e^2 H^2}{8mc^2} (x^2 + y^2), \\ \widehat{H}(H) &= -\widehat{H}' + \widehat{H}_0(H).\end{aligned}\quad (13)$$

Разумно воспользоваться стационарной теорией возмущений, ограничившись вторым порядком. Часть гамильтониана  $\widehat{H}' = \hat{I} \hat{I}_z$  будем рассматривать как возмущение. Ограничимся поправкой к энергии второго порядка, известной из стационарной теории возмущения:

$$\Delta E = \langle k | \widehat{H}_0(H) | k \rangle + \sum_{l \neq k} \frac{\langle k | \widehat{H}'(H) | l \rangle \langle l | \widehat{H}'(H) | k \rangle}{E_k - E_l}, \quad (14)$$

где  $\langle k |$  и  $| k \rangle$  – т.н. «бра» и «кет» скобки Дирака.

Данные скобки используются исключительно в целях удобства и никакого нового физического содержания не вносят. А именно, соответствующие матричные элементы равны:

$$\langle k | \widehat{H}_0(H) | k \rangle = \int \psi_{\vec{e}}^*(\vec{r}) \widehat{H}_0(H) \psi_k(\vec{r}) dV, \quad (15)$$

$$\langle k | \widehat{H}'(H) | l \rangle = \int \psi_{\vec{e}}^*(\vec{r}) \widehat{H}'_0(H) \psi_k(\vec{r}) dV. \quad (16)$$

В качестве волновых функций  $\psi_k$  и  $\psi_l$  будем использовать решения уравнения Шредингера (2). Т.е. так называемые молекулярные орбитали, описывающие состояния валентных электронов в двухатомной молекуле. При этом индекс  $k$  – обозначает основное, а индекс  $l$  – возбужденное состояния.

Подставляя значение гамильтониана из (12) в (14), получили, что поправка к энергии обусловлена наличие магнитного поля:

$$\Delta E(H) = \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \langle k | x^2 + y^2 | k \rangle - \sum_{l \neq k} \frac{\langle k | \widehat{M}_z | l \rangle \langle l | \widehat{M}_z | k \rangle}{E_k - E_l} H^2, \quad (17)$$

где  $\langle k | x^2 + y^2 | k \rangle = \bar{x}^2 + \bar{y}^2$ .

Используя (17) вычислим магнитную восприимчивость по формуле  $\chi = -\frac{1}{H} \left( \frac{dF}{dH} \right)_{T,V}$ , полагая, что вклад в энергию (17) обусловлен наличием магнитного поля. Он представляет собой дополнительное слагаемое для свободной энергии  $F$ , дающее ненулевой вклад при дифференцировании. Имеем, что

$$\chi = -\frac{1}{H} \frac{\partial [\Delta E(H)]}{\partial H}, \quad (18)$$

или

$$\chi = \frac{e^2}{4mc^2} (\bar{x}^2 + \bar{y}^2) + 2 \sum_{l \neq k} \frac{\langle k | \widehat{M}_z | l \rangle \langle l | \widehat{M}_z | k \rangle}{E_k - E_l} H^2. \quad (19)$$

Известно, что многие физические величины твердых тел зависят от направления в кристалле (анизотропия). К их числу относятся диэлектрические и магнитные проницаемости, упругие постоянные. Это означает, что указанные величины, строго говоря, являются тензорами. В частности, магнитная восприимчивость описывается тензором размерности  $3 \times 3$ . Компоненты намагничивания определяются следующим образом:

$$M_x = \chi_{xx}H_x + \chi_{xy}H_y + \chi_{xz}H_z$$

$$M_y = \chi_{yx}H_x + \chi_{yy}H_y + \chi_{yz}H_z$$

$$M_z = \chi_{zx}H_x + \chi_{zy}H_y + \chi_{zz}H_z$$

Т.к.  $H = H_z \neq 0$ ,  $H_x = 0$ ,  $H_y = 0$ , то (19) по существу выражает компоненту тензора  $\chi_{zz}$ . Тогда

$$\chi_{zz} = -\frac{e^2}{4mc^2}(\bar{x}^2 + \bar{y}^2) + 2\sum_{l \neq k} \frac{\langle k|\widehat{M}_z|l\rangle\langle l|\widehat{M}_z|k\rangle}{E_k - E_l}, \quad (20)$$

$$\chi_{xx} = -\frac{e^2}{4mc^2}(\bar{y}^2 + \bar{z}^2) + 2\sum_{l \neq k} \frac{\langle k|\widehat{M}_z|l\rangle\langle l|\widehat{M}_z|k\rangle}{E_k - E_l}, \quad (21)$$

$$\chi_{yy} = -\frac{e^2}{4mc^2}(\bar{x}^2 + \bar{z}^2) + 2\sum_{l \neq k} \frac{\langle k|\widehat{M}_z|l\rangle\langle l|\widehat{M}_z|k\rangle}{E_k - E_l}. \quad (22)$$

Усредненная по направлению магнитная восприимчивость вычисляется как след тензора:

$$\chi = \frac{1}{3}(\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}). \quad (23)$$

Подставляя (20)-(22) в (23), получим:

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2}(\underbrace{\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2}_{\bar{r}^2}) + \frac{2}{3}\sum_{l \neq k} \frac{\langle k|\widehat{M}_z|l\rangle\langle l|\widehat{M}_z|k\rangle}{E_k - E_l} \quad (24)$$

Формула (24) для одного электрона. Просуммируем по всем электронам:

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2}\sum_{i=1}^Z \bar{r}_i^2 + \frac{2}{3}\sum_{l \neq k} \frac{\langle k|\sum_{i=1}^Z \widehat{M}_i|l\rangle\langle l|\sum_{i=1}^Z \widehat{M}_i|k\rangle}{E_k - E_l}. \quad (25)$$

Выясним физический смысл слагаемых в (25). Первое слагаемое выражает диамагнитную восприимчивость электрона в атоме:

$$\chi_d = -\frac{e^2}{6mc^2}\sum_{i=1}^Z \bar{r}_i^2. \quad (26)$$

Второе слагаемое

$$\chi_p = \frac{2}{3}\sum_{l \neq k} \frac{\langle k|\sum_{i=1}^Z \widehat{M}_i|l\rangle\langle l|\sum_{i=1}^Z \widehat{M}_i|k\rangle}{E_k - E_l} \quad (27)$$



– это *парамагнитная восприимчивость*, которая получила название *парамагнетизма Ван Флека*. Таким образом, магнитная восприимчивость молекулы состоит из двух слагаемых:

$$\chi = \chi_d + \chi_p. \quad (28)$$

Диамагнитная составляющая обусловлена тем, что в молекуле в окрестности ядер наблюдается сферическая симметрия электронной плотности. Поэтому, согласно [теории Лармора](#) в магнитном поле всегда будет происходить прецессия (диамагнитный эффект). Парамагнитная восприимчивость обусловлена асимметрией распределения электронной плотности в молекуле (вдоль оси Z распределение электронной плотности в молекуле не такое, как оси X)

Формулу (28) можно использовать и для ионно-ковалентных кристаллов, представив их как гигантскую молекулу, а именно, по (28) рассчитываем  $\chi$  для двух связанных атомов и умножаем на  $N_A$ .

Для алмаза имеем:

$$\chi_d = -20,1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{см}^3}{\text{моль}},$$

$$\chi_p = +6,1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{см}^3}{\text{моль}},$$

$$\chi = -1,4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}.$$

Таким образом, алмаз – диамагнетик.

## §5. Парамагнетизм Паули

В предыдущем параграфе мы рассмотрели парамагнетизм Ван Флека, т.е. электронов, которые связаны ковалентно в молекуле. Рассмотрим парамагнетизм свободных электронов в металлах. Для этого воспользуемся ранее полученным результатом для [энергии Ферми](#):

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (1)$$

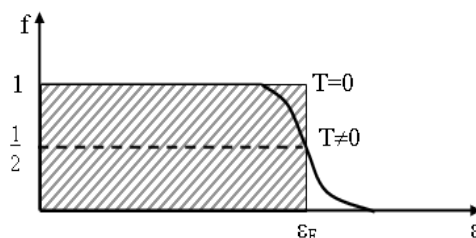


Рисунок 6 – Распределение Ферми-Дирака

При  $T=0$  все состояния вплоть до уровня Ферми заняты (рисунок 6). При увеличении температуры происходит «размытие», т.е. электроны переходят на более высокие энергетические уровни. Используем данный результат в качестве исходного. В (1)  $n$  – концентрация электронного газа. Если все состояния заняты ( $T=0$ ), то величина  $n$  выражает число состояний. Согласно принципу запрета Паули в одном состоянии может находиться не более одного электрона. Выражение (1) формально можно использовать как зависимость числа состояний  $n$  от энергии  $\varepsilon$ , т.е.  $n(\varepsilon)$ :

$$n(\varepsilon) = \frac{8\pi}{3h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{3}{2}}. \quad (2)$$

Дифференцируя (2) по энергии  $\varepsilon$ , получим, что

$$\frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

Введем обозначения:

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

$$dn = g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (5)$$

$dn$  – число состояний для интервала энергии  $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ ,  $g(\varepsilon)$  – плотность состояний.

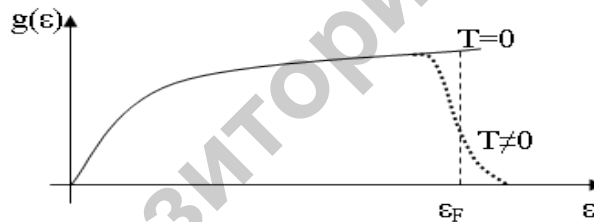


Рисунок 7 – Плотность состояний для свободного электронного газа

Как видно из графика, плотность состояний растет, достигая максимума при  $\varepsilon_F$   $T = 0$ . Известно, что свободный электрон обладает магнитным моментом:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (6)$$

Данный магнитный момент обусловлен наличием спина. Как известно, спиновое квантовое число:

$$m_s = \frac{1}{2} \quad (7)$$

Это означает, что магнитный момент (6) имеет только две возможных ориентации – вдоль или против магнитного поля  $\vec{H}$ . Таким образом, помещая свободный электронный газ во внешнее магнитное поле  $\vec{H}$  мы, тем са-

мым, разбиваем его на две одинаковые группы: первая половина имеет магнитные моменты вдоль поля, вторая – против. Плотности состояний для данных групп равны соответственно:

$$g_+(\varepsilon) = \frac{1}{2}g(\varepsilon) = \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

$$g_-(\varepsilon) = \frac{1}{2}g(\varepsilon) = \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}. \quad (9)$$

Учтем, что при наличии магнитного поля появляется дополнительная потенциальная энергия, обусловленная взаимодействием электрона с магнитным полем. Данная энергия запишется в виде:

$$\Delta E = -\vec{\mu}_B \vec{H} \quad (10)$$

Представим (8) и (9) графически.

1) Первый случай. Поле равно нулю  $H = 0$ .

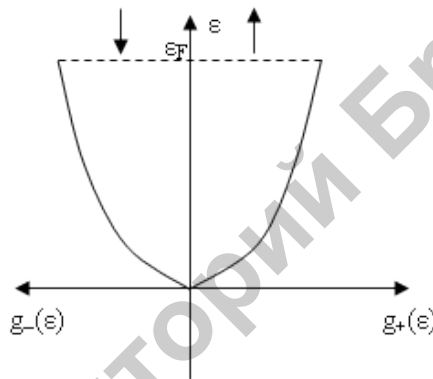


Рисунок 8 – Плотности электронных состояний для спинов «вверх» и спинов «вниз»

2) Второй случай. Включаем поле  $\vec{H}$ .

Изменение энергии равно

$$\Delta E = -\vec{\mu}_B \vec{H} \cos\theta \quad (11)$$

Для электронов, моменты которых направлены вдоль поля ( $\theta = 0$ ), изменение энергии

$$\Delta E_+ = -\vec{\mu}_A \vec{I} \quad (12)$$

Если моменты направлены против поля ( $\theta = \pi$ ), то

$$\Delta E_- = \vec{\mu}_A \vec{I} \quad (13)$$

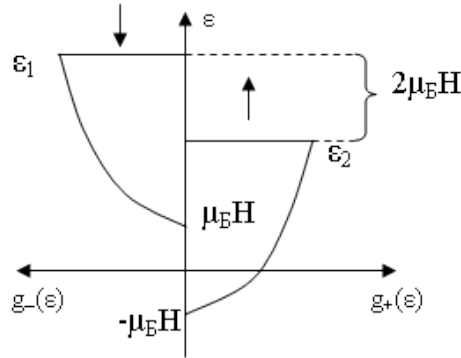


Рисунок 9 – Плотности электронных состояний и при включении поля

На рисунке 9 мы имеем заведомо неравновесное состояние. По истечении времени релаксации, максимумы энергии  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  должны выровняться, т.к. электроны в газе соударяются и передают друг другу энергию. Окончательная картина будет выглядеть следующим образом:

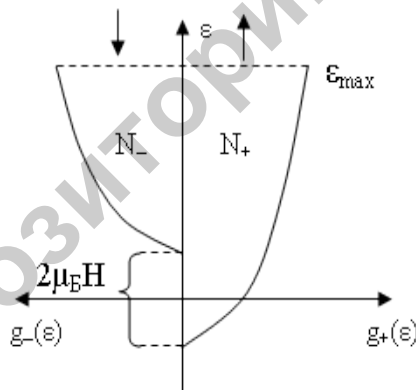


Рисунок 10 – Плотности электронных состояний и в равновесном состоянии

Найдем число электронов  $dN_+$ , моменты которых направлены вдоль поля, а также  $dN_-$ , моменты которых направлены против поля.

Получим, что

$$dN_+ = g_+(\epsilon) d\epsilon,$$

$$dN_- = g_-(\epsilon) d\epsilon.$$

На рисунке 10 площадь правой параболы выражает число электронов  $N_+$  в единице объема, моменты которых вдоль поля. Соответственно, площадь левой параболы –  $N_-$ .

Очевидно, что

$$N_+ > N_- \quad (14)$$

Это означает, что имеется результирующая намагниченность вдоль поля. Следовательно восприимчивость электронного газа является положительной (парамагнетик). Этот парамагнетизм получил название *парамагнетизм Паули*.

Вычислим  $\chi_p$ . По определению намагниченность

$$M = \chi H.$$

В нашем случае (15)

$$M = \mu_B (N_+ - N_-). \quad (16)$$

Для удобства расчетов представим рисунок 10 следующим образом:

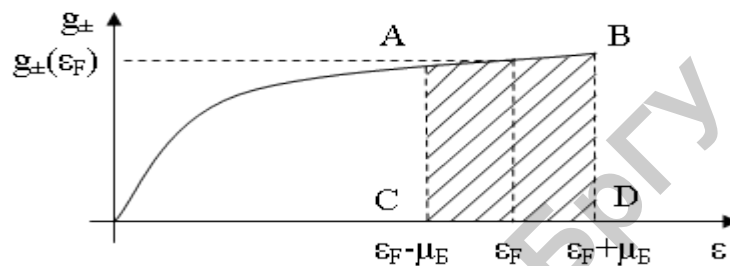


Рисунок 11 – Плотности электронных состояний  $g_+(\varepsilon)$  и  $g_-(\varepsilon)$

Здесь

$$N_+ = \int_0^{\varepsilon_F + \mu_B H} g_+(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (17)$$

$$N_- = \int_0^{\varepsilon_F - \mu_B H} g_-(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (18)$$

$$N_+ - N_- = \Delta N. \quad (19)$$

Величина  $\Delta N$  – численно равна площади зарисованной фигуры, которую в первом приближении можно рассматривать как прямоугольник.

Ограничимся рассмотрением слабых полей, т.е.

$$\mu_B H \ll \varepsilon_F. \quad (20)$$

Тогда отрезок CD должен быть узким. Фигуру ABCD можно рассматривать как прямоугольник.

Получим

$$\Delta N = 2\mu_B H \cdot g_{\pm}(\varepsilon_F), \quad (21)$$

$$g_{\pm}(\varepsilon_F) = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{1}{2}}, \quad (22)$$

$$M = \mu_B \Delta N = 2\mu_B H \cdot \mu_B \cdot g_{\pm}(\varepsilon_F). \quad (23)$$

С учетом (15) имеем, что

$$\chi_p = 2\mu_B^2 g_+ (\varepsilon_F), \quad (24)$$

$$\chi_p = 2\mu_B^2 \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{1}{2}},$$

$$\begin{aligned} \chi_p &= 2\mu_B^2 \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{h^{\frac{1}{2}}}{(2m)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} = 2\mu_B^2 \frac{2\pi^2}{h} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{m} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} = \\ &= \frac{2e^2 \hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{2\pi^2}{h} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{m} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} = \left[ k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \right] = \frac{e^2 k_F}{4\pi^2 m c^2}. \end{aligned}$$

Окончательно имеем, что

$$\chi_p = \frac{e^2 k_F}{4\pi^2 m c^2}. \quad (25)$$

Ранее мы получили диамагнитную восприимчивость  $\chi_d$  Ландау:

$$\chi_d = -\frac{e^2 k_F}{12\pi^2 m c^2}. \quad (26)$$

Сопоставляя (25) и (26) имеем, что по абсолютной величине  $\chi_d$  в 3 раза меньше  $\chi_p$  для того же газа. Это означает, что

$\chi_d = -\frac{1}{3}\chi_p$  – известная формула Ландау, составляющая одну из его «заповедей».

## §6. Парамагнетизм Ланжевена

Рассмотрим магнитные свойства переходных металлов. В частности, 3d-металлы (Fe, Co, Ni) и 4f-металлы (Dy, Gd, Ho). Для 3d-металлов внутренняя 3d- оболочка является незаполненной. 3d-оболочка содержит максимум 10 электронов, магнитные моменты которых можно представить следующим образом:

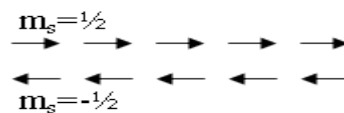


Рисунок 12 – Магнитные моменты электронов 3d-оболочки

Таким образом, незаполненная 3d-оболочка приводит к нескомпенсированному магнитному моменту атома. Другими словами атомы Fe, Co, Ni в отсутствие внешнего поля имеют достаточно большой магнитный мо-

мент. Этот момент обусловлен как орбитальным магнитным моментом, так и спиновым. Приведем численные значения магнитных моментов для отдельных ионов:

| Ион       | Заполнение 3d-оболочки | $M(\mu_B)$ |
|-----------|------------------------|------------|
| $Fe^{3+}$ | $3d^6$                 | 5,9        |
| $Co^{2+}$ | $3d^7$                 | 4,8        |
| $Cu^{2+}$ | $3d^9$                 | 0          |

Для 4f-металлов 4f-оболочка содержит максимум 14 электронов.

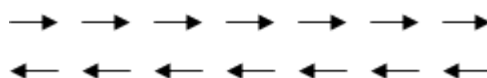


Рисунок 13 – Магнитные моменты электронов 4f-оболочки

| Ион       | Заполнение 4f-оболочки | $M(\mu_B)$ |
|-----------|------------------------|------------|
| $Gd^{3+}$ | $4f^9$                 | 8,2        |
| $Ho^{3+}$ | $4f^{10}$              | 10,5       |
| $La^{3+}$ | $4f^0$                 | 0          |

Рассмотрим пример ионов железа в парамагнитной фазе.

а)  $H=0$

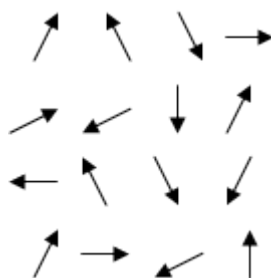


Рисунок 14 – Магнитные моменты при отсутствии поля

Магнитные моменты  $\mu_i$  отдельных ионов направлены беспорядочно.

б)  $H \neq 0$

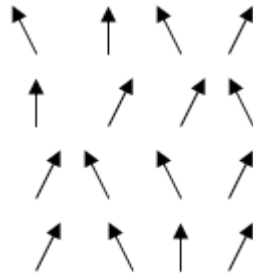


Рисунок 15 – Магнитные моменты при наличии поля

При включении поля ионы  $\text{Fe}^{3+}$  вынуждены приобретать направление, преимущественно вдоль поля. Тепловое движение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  препятствует выстраиванию магнитных моментов  $\mu_i$  вдоль поля. Таким образом, имеем наложение двух эффектов: внешней силы в виде магнитного поля  $\vec{H}$  и теплового колебательного движения в узлах кристаллической решетки. Как видно из рисунка 14 при наличии поля  $\vec{H}$  имеется отличный от нуля результирующий магнитный момент вдоль поля. Другими словами, вещество намагничивается. Такое явление получило название *парамагнетизма Ланжевена*.

Рассчитаем парамагнитную восприимчивость. Вычислим число магнитных ионов  $dN$  в элементе объема  $dV$ . Используя сферическую систему координат, получим

$$dV = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi . \quad (1)$$

Воспользуемся распределением Больцмана. В частности, данное распределение используется в барометрической формуле, где  $e^{-\frac{mgh}{kT}}$  – так называемый фактор Больцмана:

$$e^{-\frac{mgh}{kT}} \equiv e^{-\frac{U}{kT}} = \Phi \quad (2)$$

$U$  – энергия взаимодействия частицы с внешним полем. В нашем случае:

$$U = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{H} . \quad (3)$$

Или

$$U = -\mu_i H \cos\theta . \quad (4)$$

Подставляя (4) в (2), получим, что фактор Больцмана в нашем случае равен

$$\Phi = e^{-\frac{\mu_i H \cos\theta}{kT}} \quad (5)$$

Согласно статистической механике функция распределения Больцмана определяет вероятность обнаружения в точке  $(x, y, z)$  частицы, энергия которой равна  $U$ . С другой стороны, при помощи данного распределения можно рассчитывать число частиц в элементе объема  $dV$ . А именно

$$dN = C\Phi \, dV , \quad (6)$$

где  $C$  – нормировочный множитель.



Подставим (5) в (6), получим

$$dN = C e^{\frac{\mu_i H \cos \theta}{kT}} dV. \quad (7)$$

Или

$$dN = C e^{\frac{\mu_i H \cos \theta}{kT}} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi. \quad (8)$$

Как видно из (8)  $\Phi$  зависит только от угла  $\theta$ , тогда разумно по переменным  $r$  и  $\varphi$  провести усреднение, которое попросту приведет к изменению постоянной  $C$ . А именно, после усреднения можно записать:

$$dN = C' e^{\frac{\mu_i H \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta. \quad (9)$$

Рассмотрим случай слабых магнитных полей:

$$\mu_i H \ll kT. \quad (10)$$

Или

$$\frac{\mu_i H}{kT} \ll 1.$$

Тогда фактор Больцмана можно разложить в степенной ряд

$$e^x \approx 1 + x + \dots, \quad (11)$$

$$e^{\frac{\mu_i H \cos \theta}{kT}} \approx 1 + \frac{\mu_i H \cos \theta}{kT} = 1 + \alpha \cos \theta, \quad (12)$$

где  $\alpha = \frac{\mu_i H}{kT}$

Подставим (12) в (9). Имеем, что

$$dN = C' (1 + \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (13)$$

Константу  $C'$  найдем из условия нормировки. А именно, используя тот факт, что полное число атомов равно  $N_0$ , получим, что

$$N_0 = C' \int_0^\pi (1 + \cos \theta) \sin \theta d\theta. \quad (14)$$

Тогда

$$C' \left[ -\cos \theta \Big|_0^\pi - \frac{\alpha}{2} \cos^2 \theta \Big|_0^\pi \right] = 2C' = N_0,$$

$$C' = \frac{N_0}{2}. \quad (15)$$

С учетом (15) формула (13) запишется в виде

$$dN = \frac{N_0}{2} (1 + \cos \theta) \sin \theta d\theta. \quad (16)$$

Найдем результирующий магнитный момент числа ионов (16). Найдем проекцию данных моментов на ось  $OZ$ . Поле направлено вдоль оси  $OZ$ .

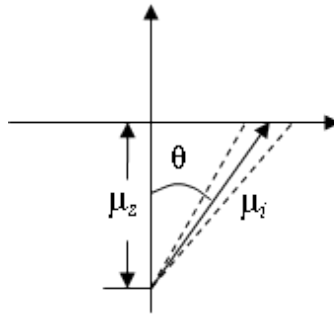


Рисунок 16 – Ориентация магнитных моментов в поле .  
Элемент объема равен разности объемов конусов ВОВ и АОА

Проекция данных моментов равна

$$\mu_{iz} = \mu_i \cos \theta . \quad (17)$$

Таким образом, каждый магнитный момент, находящийся в  $dV$ , дает вклад в результирующий магнитный момент, равный  $\mu_z$ . Следовательно, суммарный магнитный момент запишется в виде:

$$dM_z = dN \mu_z , \quad (18)$$

$$dM_z = \frac{N_0}{2} \mu_z (1 + \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta . \quad (19)$$

Как видно из рисунка 15 ионы направлены под различными углами  $\theta$ , по отношению к полю  $\vec{H}$ . Чтобы найти полный момент вдоль оси  $Z$ , необходимо проинтегрировать (19) от 0 до  $\pi$ . А именно

$$M_z = \frac{N_0 \mu_z}{2} \int_0^\pi (1 + \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta . \quad (20)$$

Интеграл

$$I = \frac{2\alpha}{3} . \quad (21)$$

$$M_z = \frac{\alpha N_0 \mu_z}{3} = \left[ \alpha = \frac{\mu_i H}{kT} \right] = \frac{\mu_i H}{kT} \frac{N_0 \mu_z}{3} ,$$

$$M_z = \frac{N_0 \mu_i^2 H}{3kT} . \quad (22)$$

С учетом, что  $M_z = \chi_p H$ , получим  $(23)$

$$\chi_p = \frac{N_0 \mu_i^2}{3kT} . \quad (24)$$

Для моля имеем

$$\chi_p = \frac{N_A \mu_i^2}{3kT} . \quad (25)$$

Выражение (24) можно переписать в виде

$$\chi_p = \frac{C}{T} , \quad (26)$$

где

$$C = \frac{N_0 \mu_i^2}{3k}. \quad (27)$$

Зависимость (26) впервые была получена экспериментально и носит название *закона Кюри*.

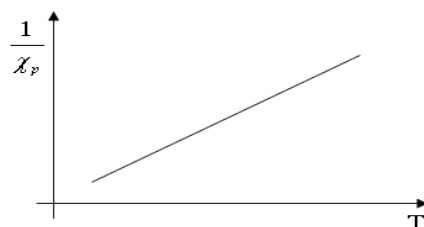


Рисунок 17 – Зависимость обратной магнитной восприимчивости парамагнетика

## §6. Сильный магнетизм (спиновый магнетизм)

### Ферромагнетизм.

Из опыта известно, что металлы Fe, Co, Ni сохраняют намагниченность даже в отсутствие магнитного поля. При этом магнитная проницаемость  $\mu$  достигает достаточно больших значений  $10^4$ - $10^6$ . Причиной этого является наличие областей со спонтанной намагниченностью – так называемых *доменов*.

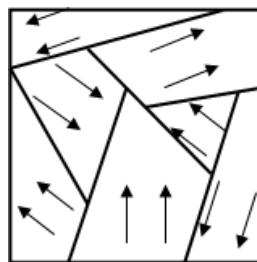


Рисунок 18 – Домены в ферромагнетике

Это означает, что внутри отдельного домена магнитные моменты направлены строго параллельно и процесс намагничивания выглядит следующим образом.

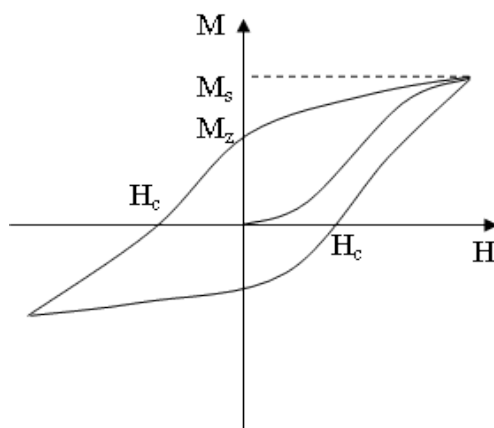


Рисунок 19 – Намагничивание ферромагнетика

С увеличением внешнего поля  $\vec{H}$  домены поворачиваются так, чтобы их моменты выстраивались вдоль поля, достигая насыщения  $M_s$ . При дальнейшем увеличении поля намагниченность практически не изменяется. Если внешнее поле убрать, то останется так называемая остаточная намагниченность  $M_r$ . Чтобы его размагнитить, надо приложить поле  $H_c$ , которое называется *коэрцитивной силой*. При дальнейшем увеличении  $\vec{H}$  образец будет намагничиваться в обратном направлении, достигая насыщения. Таким образом формируется замкнутая петля.

Такая петля называется *петлей магнитного гистерезиса*. Одной из основных причин отставания намагниченности от внешнего поля является взаимодействие между доменами.

Рассмотрим два домена, которые соприкасаются друг с другом.



Рисунок 20 – Стенка Блоха

Как видно из рисунка, между доменами существует переходная область, которая называется *стенка Блоха*.

Внутри стенки Блоха магнитные моменты постепенно перестраиваются от одного направления к другому. При выключении магнитного поля эти стенки препятствуют возникновению доменов в исходное состояние. Благодаря этому имеем остаточная намагниченность  $M_r$ . При этом  $M_r$  с увеличением температуры уменьшается, полностью исчезая в точке Кюри  $T_c$ .

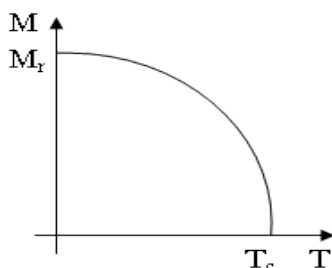


Рисунок 21 – Температурная зависимость намагниченности ферромагнетика

Основная причина уменьшения  $M_r$  – разрушительное действие теплового движения ионов в узлах кристаллической решетки. В точке  $T_c$  домены разрушаются и ферромагнетик переходит в парамагнитную фазу. Приведем некоторые значения температуры Кюри.

| Ферромагнетик | $T_c$ , К |
|---------------|-----------|
| Fe            | 993       |
| Co            | 1445      |
| Dy            | 105       |

Известно, что магнетизм является сугубо квантовым явлением. Объяснить его природу удалось только с появлением квантовой механики. По аналогии с молекулой водорода Гейзенберг выдвинул гипотезу, что ответственным взаимодействием при образовании доменов является обменное взаимодействие.

Рассмотрим молекулу водорода  $H_2^+$ .

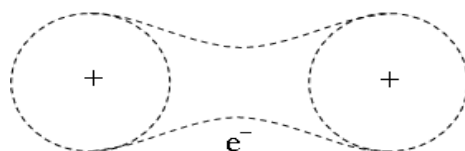


Рисунок 22 – Образование химической связи в молекуле

Качественно природу химической связи в ионизированной молекуле  $\text{H}_2^+$  можно представить следующим образом: оставшийся 1 электрон является общим для двух протонов. Другими словами, атомы водорода как бы обмениваются данным электроном, образуя тем самым ковалентную химическую связь. Решение уравнения Шредингера для данной системы дает так называемое обменное взаимодействие, которое по своей природе является сугубо кулоновским.

Гейзенберг в 1928 году воспользовался решением уравнения Шредингера для молекулы  $\text{H}_2^+$  с целью объяснения ферромагнетизма. А именно, магнитные моменты выстраиваются параллельно друг другу благодаря обменному взаимодействию. При этом определяющим являются спиновые магнитные моменты. Обменный гамильтониан Гейзенберга запишем в виде

$$\hat{H}_{ex} = - \sum_{i>j} I_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j, \quad (1)$$

где  $I_{ij} \geq 0$  – так называемый обменный интеграл,  $\hat{S}_i, \hat{S}_j$  – операторы спина.

Операторы спина можно выразить через матрицы Паули:

$$\begin{aligned} \hat{S}_i^x &= \frac{1}{2} \sigma_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{S}_i^y &= \frac{1}{2} \sigma_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{S}_i^z &= \frac{1}{2} \sigma_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2)$$

При этом спиновое состояние представим с помощью спиноров  $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ .

Спину «вверх» соответствует спинор  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ , спину «вниз» –  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ .

Рассмотрим результат действия операторов (2) на спиноры

$$\begin{aligned} \hat{S}_i^x \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i, \\ \hat{S}_i^y \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i, \\ \hat{S}_i^z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i. \end{aligned} \quad (3)$$

Видно, что операторы  $\hat{S}_i^x$  и  $\hat{S}_i^y$  переворачивают спин.

Представим произведение  $\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$  в гамильтониане (1) следующим образом:

$$\widehat{S}_i \widehat{S}_j = \widehat{S}_i^x \cdot \widehat{S}_j^x + \widehat{S}_i^y \cdot \widehat{S}_j^y + \widehat{S}_i^z \cdot \widehat{S}_j^z. \quad (4)$$

Вычислим среднее значение гамильтониана для двухэлектронного состояния с двумя спинами, направленными «вверх» (ферромагнитное состояние).

С этой целью рассчитаем матричный элемент

$$H_{ij} = \left\langle \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \middle| \widehat{H}_{ex} \middle| \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \right\rangle. \quad (5)$$

Используя формулы (3). Получим

$$\widehat{S}_i \widehat{S}_j \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j - \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j + \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j. \quad (6)$$

Тогда

$$H_{ij} = -\frac{1}{4} J_{ij}. \quad (7)$$

Для ферромагнитного упорядочения интеграл  $J_{ij} > 0$ . Из (7) следует, что обменное взаимодействие понижает энергию системы, делая ее тем самым более стабильной.

На сегодняшний день основной рабочей моделью в теории сильного магнетизма является модель Изинга, включающая только последнее слагаемое в (4), которое не переворачивает спин и дает ненулевой вклад в среднее значение (5).

Гамильтониан Изинга имеет вид:

$$\widehat{H}_{ex} = -\sum_{i,j} J_{ij} \widehat{S}_i^z \widehat{S}_j^z. \quad (8)$$

Модель Изинга очень полезна при статистическом изучении магнетизма. Определение термодинамических величин требует вычисления статистической суммы

$$Z = \sum_{i,j} e^{-H_{ij}/kT}. \quad (9)$$

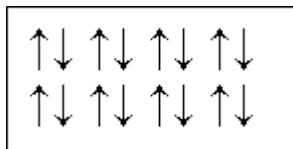
Модель Изинга аналитически решается как для одномерной, так и двумерной решеток. Однако в одномерном случае имеем отрицательный результат: спонтанная намагниченность отсутствует. Только решение для двумерной модели, данное Онзатером, показало, что ферромагнитное упорядочение является энергетически выгодным. При этом в точке Кюри теплоемкость обращается в бесконечность по закону

$$c \sim b \ln|T - T_c|. \quad (10)$$

Это означает, что фазовый переход ферромагнетизм – парамагнетизм является переходом второго рода.

## Антиферромагнетизм

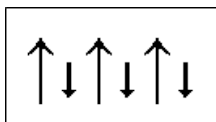
Отличительной особенностью [антиферромагнетиков](#) является то, что спины внутри доменов направлены антипараллельно.



Причиной является то, что внутри домена, подрешетки отдельных ионов так расположены, что магнитные моменты данных подрешеток направлены друг против друга. При этом Mn, как правило, является неоднозначным в проявлении валентности, т.е. он может быть и двух- и трехвалентным. В отсутствие поля намагниченность домена антиферромагнетика нулевая. При включении поля, спины поворачиваются в направлении поля (перепрыгивают) и, следовательно, намагничиваются. Причиной антиферромагнетизма является обменное взаимодействие спиновых моментов, с тем отличаем, что обменный интеграл  $I_{ij} < 0$ .

## Ферримагнетизм (ферриты)

[Ферримагнетизм](#) можно представить, как некомпенсированный антиферромагнетизм. А именно, внутри доменов магнитные моменты одной подрешетки не скомпенсированы. Таким образом, магнитный момент домена не равен нулю.



В отличие от ферромагнетиков, ферриты представляют собой керамику. Ферриты нашли широкое применение, т.к. в технологию приготовления вовлечены редкоземельные металлы, ионы которых имеют большие магнитные моменты. Преимущество состоит в том, что они являются диэлектриками, в то время как ферромагнетики – металлы. Диэлектрические свойства исключают появление так называемых токов Фуко, а, следовательно, исключают дополнительные потери энергии.



## *Рекомендуемая литература*

- 1) Давыдов, А.С. Теория твердого тела : учеб. пособие / А.С. Давыдов. – М.: Наука, 1976. – 639 с.
- 2) Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела : учеб. рук-во / Ч. Киттель. – Пер. с 4 америк. изд. под общ. ред. А.А. Гусева. – М.: Наука, 1978. – 791 с.
- 3) Ревинский, А.Ф. Квантовая теория динамики кристаллической решетки / А.Ф. Ревинский. – Брест: Изд-во БрГУ, 1988. – 215 с.
- 4) Ревинский, А.Ф. Физика твердого тела. Специальный физический практикум. Методические указания для студентов IV курса физического факультета / Сост. А.Ф. Ревинский; С.С. Секержицкий; Брест. гос. ун-т им. А.С. Пушкина. – Брест: Изд-во БрГУ, 2004. – 11 с.