

# Образовательная программа

**Физика**

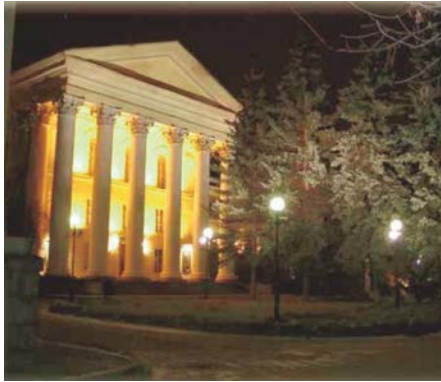
**высокотемпературной  
сверхпроводимости и  
квантовых материалов**

<https://sites.lebedev.ru/ru/ovsiss/4066.html>

<https://sites.lebedev.ru/ru/ovsiss/4074.html>

**Москва,  
Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН  
(ФИАН)**

# Где расположены Лаборатории: *Корпус №10 ФИАН*



## Как называются Лаборатории:

**Центр высокотемпературной  
сверхпроводимости и квантовых материалов  
им. В.Л. Гинзбурга («Центр Гинзбурга»)**

<https://sites.lebedev.ru/ru/ovsisns/4065.html>

**Зам. Рук. по орг. вопросам: Моргун Леонид Александрович**  
[morgunla@lebedev.ru](mailto:morgunla@lebedev.ru) тел: (499)1326907, (499)1326485

**Зам. Рук. ОП:**

**Кузьмичева Татьяна Евгеньевна**  
[kuzmichevate@lebedev.ru](mailto:kuzmichevate@lebedev.ru)

**Цикл «Горизонты физики».**  
**Введение в Физику сверхпроводимости и**  
**квантовых материалов.**  
**Лекция 2**  
**Введение в конденсированное состояние**

## Лекция 2. Как и почему происходит конденсация.

### Термодинамика и статфизика конденсированного состояния

#### 1.1. Введение. Начнем с истории развития цивилизации.

Наименования исторических эпох “каменный век”, “бронзовый век”, “железный век” никак не связаны с астрономией, оптикой, сельским хозяйством, а даны в соответствие с наименованием твердых материалов, определивших технологический уровень и развитие общества.

Конец 19 в	Заложены основы понимания макроскопических свойств вещества – Термодинамика, Гидродинамика, Теория упругости. <b>Полное описание статических и динамических свойств газов, жидкостей и твердых тел.</b>
1920е годы	Основы квантовой (волновой) механики. Новые экспериментальные методы изучения вещества.
1930-1980	Классическая физика твердого тела. От электронной зонной теории (металлы, полупроводники, изоляторы) до сверхпроводников и квантового эффекта Холла

1945-1970	Концепции нарушения симметрии (пространство, время) и параметров порядка. Теория Ландау фазовых переходов
1950-90гг	<p>Основы микроскопической многочастичной физики сильно-взаимодействующих систем. “Тяжелые фермионы”,</p> <p>Высокотемпературные сверхпроводники, дробный квантовый эффект Холла. Спиновый эффект Холла. Скирмионы, и т.п. новые квазичастицы.</p> <p>Электронная жидкость Латтинжера в 1D- системах. Межэлектронное взаимодействие. Локализованные состояния. Электроны в полупроводниках. Разделение заряда и спина. Дуальность зарядов и квантов магнитного потока. Композитные квазичастицы. Композитные фермионы.</p>
1979-2000	<p>Новые концепции. Взаимная игра интерференции и беспорядка. Развитие мат аппарата – функции Грина.</p> <p>Описание квантовых электронных свойств в терминах квантовых поправок. Скейлинг. Ренормализационная группа. Квантовые критические явления,</p> <p>Классы универсальности Вигнера-Дайсона</p>

1987- нв	Развитие теории ВТСП. Симметрия параметра порядка. s, p, d- типы спаривания. Спаривание за счет спиновых флуктуаций, с изменением знака параметра порядка $S_{\pm}$
2000- нв	Новые классы и элементы симметрии. Новые состояния электронной материи. Дираковские фермионы. Топологически нетривиальные материалы. “Временные” кристаллы (time crystals). Бозе конденсация магнонов. Свойства сверхтекучих Бозе- жидкостей ( $^3\text{He}$ ). Конденсация атомов в фотонных ловушках.
1980- нв	Понимание роли размерности, размеров, поверхности, краевых эффектов. Искусственные наноструктуры. Дизайн наноструктур из сверхпроводников, металлов, полупроводников и топологических изоляторов. Сборка атомных монослоев методами МЛЭ. ВдВ-наноструктуры.

## Ограниченные возможности микроскопического описания конденсированного состояния

Предположим, что мы знаем и полностью понимаем все фундаментальные законы природы, и идентифицировали все элементарные частицы

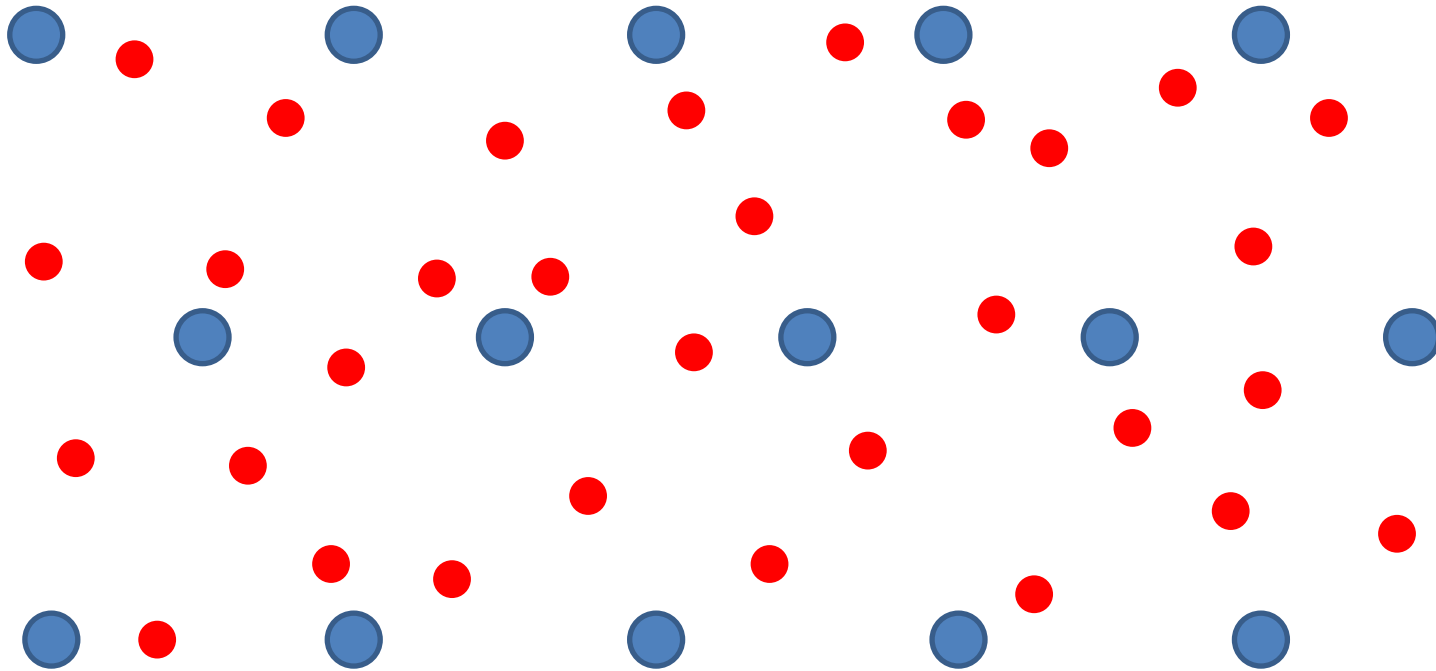
Сможем ли мы объяснить все физические явления, на основе этих знаний ?

Уже для трех взаимодействующих частиц существует только небольшое число точно решаемых проблем.

Как же быть в случае, когда  $10^{12}$  частиц (2D система) или даже  $10^{23}$  частиц (3D), например в  $1 \text{ см}^3$  воды?

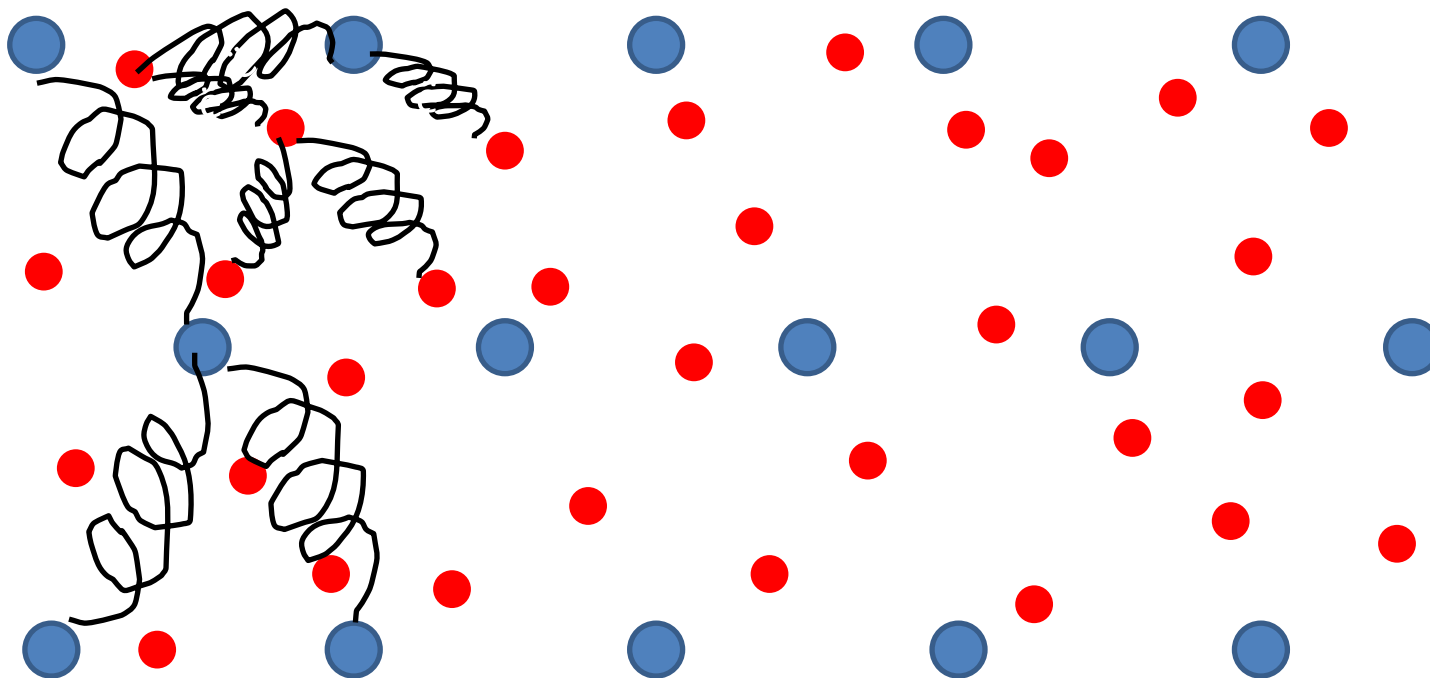
Ясно, что искать аналитическое решение для движения и взаимодействия всех этих частиц- дело безнадежное. Даже если бы это решение существовало, мы вряд ли ему обрадовались и смогли бы им воспользоваться, так как невозможно обозреть  $10^{23}$  переменных.

$10^{23}$  атомов,  $2 \times 10^{23}$  электронов





$10^{23}$  атомов,  $2 \times 10^{23}$  электронов



## Макроскопические средние переменные

В таких условиях, однако, можно оперировать (измерять, вычислять) с макроскопическими переменными (**плотность** числа частиц, **намагниченность**, **сжимаемость**), измерять их флуктуации и отклик на внешние поля. Это те переменные, которые характеризуют и отличают различные термодинамически стабильные фазы вещества и их макроскопические свойства.

### Объекты изучения

Физика конденсированного состояния дает основу для описания того, что происходит с большой макроскопической группой частиц, взаимодействующих между собой с помощью известных сил.

**Какие это системы?** бесконечное число многочастичных систем, от слабо-взаимодействующих газов до живых клеток, наноструктур, кластеров атомов до кварк-глюонной плазмы.

Совокупность даже самых простых атомов может существовать в различных состояниях. Например, гелий существует не только как газ в баллонах, как жидкость в сосудах Дьюара, или как твердый кристалл в низкотемпературных ячейках давления, но и при сверхнизких температурах - как сверхтекучая жидкость без вязкости.

**Физика конденсированного состояния изучает эти различные состояния вещества.**

**Физика твердого тела** изучает твердые тела (кристаллы, квазикристаллы, поликристаллы, стекла, твердотельные наноструктуры и пр.)

**Q1.1.1:** Чем отличается газ от жидкости ?

**Q1.1.2:** Твердое тело от жидкости?

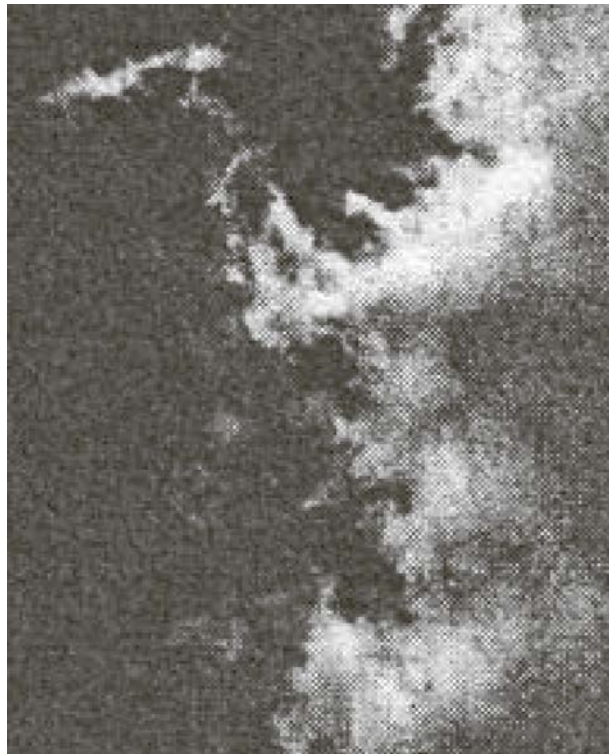
## 1.2. Молекула H<sub>2</sub>O

Хотя молекула не самая простая (у нее нет сферической симметрии), но мы ее видим каждый день и должны все про нее знать.



**Опыт 1.2.1.** Если мы глядим на этот пар в атмосфере, то мы его не видим.

**Q1.2.1:** Почему ?



**Опыт 1.2.2.** Теперь понизим температуру, т.е. среднюю кин. энергию. Вспомним межмолекулярные взаимодействия.

**Q1.2.2:** Для нейтральных молекул воды основное взаимодействие – какое ?

**A1.2.2:** диполь-дипольное, связанное с флуктуациями. Как правило, это взаимодействие притягивающее.

Когда потенциальная энергия превысит кинетическую, станут важны межмолекулярные взаимодействия.

Притяжение приводит к усилению флуктуаций плотности, образованию кластеров, понижению энергии и понижению энтропии.

Возникает медленная динамика. Плотность в среднем продолжает оставаться однородной, но только при усреднении по большим районам пространства и большим интервалам времени.

В конце концов этот процесс притяжений приводит к образованию другой фазы - жидкой воды, плотность которой намного больше, чем газа. Большая плотность это одно из немногих принципиальных отличий жидкости от газа.

Поместим водяной пар в сосуд скажем при плотности  $0,322\text{г/см}^3$  при комнатной температуре (синяя штриховая линия на Рис.1.2) . При понижении  $T$  флуктуации плотности растут и живут дольше. Система теперь не выглядит однородной: имеются области с большей или малой плотностью. Когда их размер становится сравнимым с длиной волны видимого света рассеяние резко увеличивается и система станет выглядеть молочно-туманной.

Т.о., мы наблюдаем явление критической опалесценции и критического замедления флуктуаций (т.е. расходимость характерных масштабов длины и времени).



**Q1.2.3: Почему молоко белое и не прозрачное?**

Рис.1.1. Видимые облака это капельки воды или льда с характерными размерами 1-10мкм.



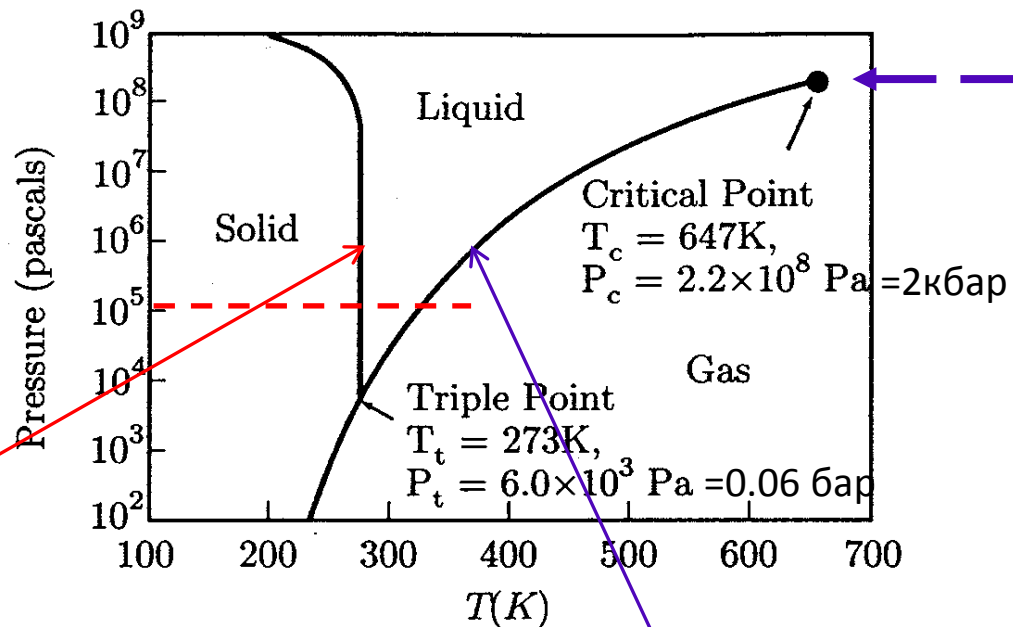
Наконец, размеры флуктуаций становятся сравнимыми с размерами сосуда, они коалесцируют и более плотная фаза в гравитационном поле оказывается на дне сосуда. Происходит разделение фаз. Свидетельство того, что фазы являются различными - мениск, видимый на границе раздела фаз.

**Этот легко осуществимый фазовый переход нетривиален: Симметрия жидкой и газовой фазы одинакова, и природа обеих фаз одинакова - и пар и вода являются жидкостью.**



Рис. 1.2: Фазовая диаграмма воды.

С увеличением давления, согласно [уравнению Клапейрона — Клаузиуса](#), температура равновесия возрастает:



$$dP/dT = (r/T)(1/\Delta v) > 0$$

**Q1.2.4:** Кривая равновесия вода-лед имеет отрицательный наклон  $dP/dT < 0$ ! Почему ?

Симметрия жидкой и газовой фазы одинакова, и природа обеих фаз одинакова - и пар и вода являются жидкостью. Вследствие этого можно обойти критическую точку вокруг и перейти из жидкой в газовую фазу без пересечения фазовой границы (см. Рис.).

Эта рассмотренная картина обязана специальному выбору плотности. Если вода в замкнутом сосуде не находится при критической плотности ( $0.32\text{г/см}^3$ ), то будет что-то другое. При понижении температуры (при давлении ниже критического) при пересечении фазовой границы газ-жидкость будет происходить резкое изменение термодинамически-стабильного состояния

Рассмотрим теперь газовую фазу при некоторой  $T$ . Ее плотность однородна. Однако в системе происходят некоторые редкие флуктуации рождения капелек более плотной жидкой фазы. При понижении температуры число и размер капелек будут расти, но ни одна из них не вырастет большой и просуществует длительное время. Если траектория на фазовой диаграмме находится ниже границы газ-жидкость, то при понижении температуры газообразное состояние не трансформируется скачкообразно и однородно в плотное жидкое состояние. Вместо этого, капельки жидкой фазы, присутствующие в системе вследствие флуктуаций в газовой фазе будут расти и существовать более долгое время.

Задолго до того, как размер капель начнет расходиться, некоторые из них вырастут до очень большого размера, чаще всего зарождаясь на зародышах из пыли или молекулах соли. Перейдя некоторый пороговый размер они уже не затухают а будут расти со временем и поглощать капельки и молекулы газа при своем росте. Размер их определяется кинетикой роста, т.е. тем как быстро молекулы могут диффундировать к внешней поверхности капли и присоединяться к капле. Когда размер плотных капель станет сравним с длиной волны видимого света, капли начнут сильно рассеивать свет. Это вызывает мутный молочный цвет облаков которые состоят из левитирующих капелек воды.

Рост капелек при разрывном переходе газ-жидкость является более быстрым, чем рост флуктуаций в критической точке. Это является одним из характерных различий между разрывным или 1го рода переходом и непрерывным или 2го рода переходом.

**Расходящаяся сжимаемость.** Если приложить давление к газу, то его плотность увеличивается, т.е. он является сжимаемым. В критической точке жидкая и газовая фазы с различными плотностями находятся в равновесии. Давление может вызвать переход некоторого объема газа в более плотную жидкую фазу без затраты энергии: малое изменение давления приводит к большим изменениям плотности. Это есть расходящаяся сжимаемость. Большинство непрерывных переходов сопровождаются расходимостью в критической точке некоторой величины, которую условно назовем **“восприимчивостью”**.

**Сжимаемость** на переходе газ-жидкость есть пример такой **“восприимчивости”**.

## 1.3 Нарушенная симметрия и жесткость

**Q:** У какого состояния симметрия выше – у жидкости или кристалла ?

## 1.3 Нарушенная симметрия и жесткость

**Q:** У какого состояния симметрия выше – у жидкости или кристалла ?

**A:** Кристалл не является изотропным и однородным как жидкость

**Набор элементов симметрии** (трансляций и поворотов), оставляющих жидкую фазу инвариантной, образует **непрерывную группу**; кристалл имеет нарушенную непрерывную симметрию.

## Дальний и ближний порядок

Кристалл выглядит гораздо более упорядоченным чем жидкость. Чем характеризовать различие между кристаллом и жидкостью? Плотность уже не является хорошим отличительным признаком, хотя средние плотности кристалла и жидкости отличаются, но незначительно, да и знак отличия может быть разным.

**В кристалле существует дальний порядок, связанный с периодически изменяющейся локальной плотностью.**

**Как экспериментально выявить периодичность расположения молекул в кристалле ?** Как обычно, для этого надо взять преобразование Фурье и посмотреть на дискретные пики в спектре. Измеряя рассеяние волн на кристалле мы выявляем матричные элементы  $\langle \mathbf{k} | \text{sample} | \mathbf{k}' \rangle$  между падающей и отраженной волнами, где  $|\mathbf{k}\rangle$  и  $|\mathbf{k}'\rangle$  являются Фурье преобразованием возмущения вносимого образцом на векторе  $\mathbf{k}$

Дискретные линии в Фурье спектре отражения отличает кристалл от жидкости.

**Q:** А если нет под рукой рентгеновского дифрактометра,  
то как отличить жидкость и кристалл?  
Монокристалл и поликристалл ?



Спектр чувствителен только к относительному расположению молекул. Молекулы удерживаются на своих позициях благодаря силам взаимодействия с соседями. Но даже в кристалле молекулы совершают **тепловые или квантовые флуктуации**

## Флуктуации

Оценим величину тепловых флуктуаций

Искажение элементарной ячейки размером  $a$  опишем безразмерными величинами деформациями  $x/a$

Сила на единицу площади, связанная с такой деформацией есть  $Gx/a$ , где  $G$ - модуль упругости, соответствующий данному виду деформации. Обычно его обозначают буквой  $E$ , но мне это неудобно.

Сила на элементарную ячейку равна

$$-a^2 Gx/a = kx,$$

где  $k=Ga$  - эффективный коэффициент жесткости пружины.

Из теоремы равнораспределения по степеням свободы следует, что средняя потенциальная энергия при температуре  $T$  гармонического осциллятора с коэффициентом жесткости  $k$  есть

$$k\langle x^2 \rangle / 2 = k_B T / 2.$$

Т.о., скв-смещение  $\langle x^2 \rangle = k_B T / k \propto k_B T / Ga$  обратно пропорционально упругому модулю.

Если какой-либо из упругих модулей равен нулю, то тогда скв-смещение расходится.

Когда случайное смещение становится сравнимым с размером элементарной ячейки, периодический порядок нарушается и Фурье пики в спектре отраженных волн исчезнут.

**Т.о., жесткость - необходимое условие периодичности**

#### **1.4 Пространственные корреляции в жидкой фазе**

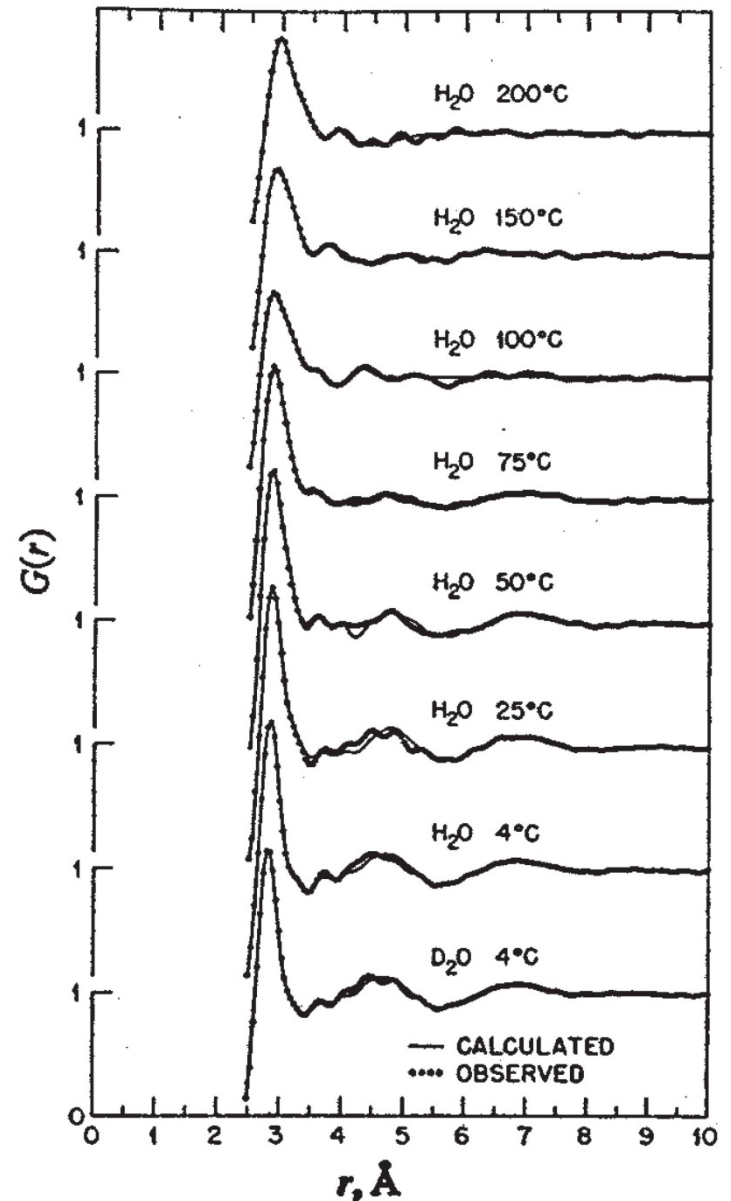
Жидкое состояние отличается от газообразного не по симметрии, а по плотности и сжимаемости. Менее очевидным является корреляция частиц в жидкости. Расстояние между частицами задается взаимной игрой между отталкивательным и притягивающим членами межчастичного взаимодействия.

Причина корреляций прозрачна.

Сильные корреляции - локальный порядок- становятся все более важными при понижении температуры. Корреляции на межмолекулярном масштабе длин можно видеть с помощью рентгена или нейтронов.

Корреляции спадают к однородной плотности с расстоянием и возрастают при понижении температуры.

Рис. 1.3: Радиальная функция распределения молекул воды



## 1.5 Корреляционные функции в жидкости

Система из  $N$  одинаковых частиц.  $r_j$  – позиции частиц ( $j=1,2,\dots,N$ ).

В точке  $\mathbf{r}$  плотность (надлежащее усреднение)  $n^{(1)} \equiv \langle n(\mathbf{r}) \rangle = \sum_j^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$   
Это одночастичная плотность.

2-частичная плотность  $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \left\langle \sum_{j \neq k}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_k) \right\rangle$

описывает корреляции в плотности в точках  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$

Введем безразмерную парную функцию распределения  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})$ :

$$n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \underbrace{n^{(1)}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}')}_{g(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})}$$

Для изотропного вещества (жидкость, газ)  $\langle n(\mathbf{r}) \rangle = n^{(1)}(\mathbf{r}) \approx \text{Const} = n(\mathbf{r})$

$$n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv n^2(\mathbf{r}) g(R)$$

$R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  - радиальная функция распределения

**Смысл**  $n^{(2)}(r) = n^2 g(r)$  - вероятность нахождения двух частиц на расстоянии  $r$ .  
При  $R \rightarrow \infty$   $g(R) \rightarrow 1$  для однородной и изотропной системы.  $g(x \rightarrow \infty) \equiv 1$ .  
Отклонения  $g$  от 1 описывают корреляции в системе.

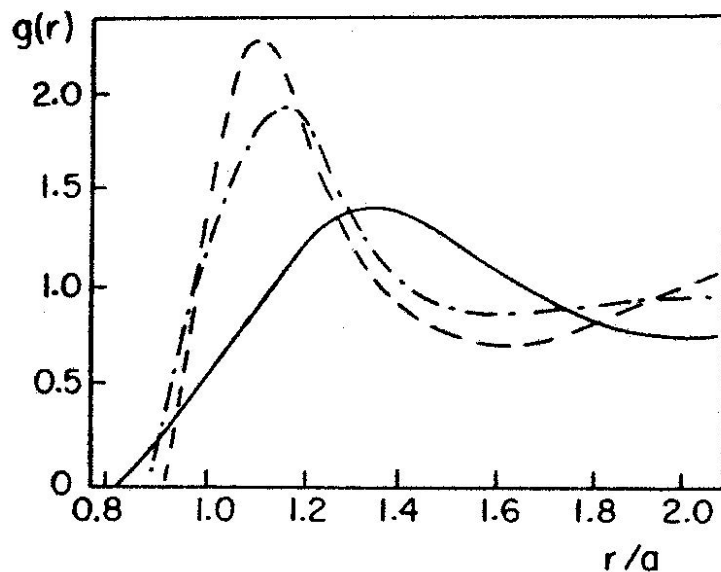


Рис.1.4. Радиальная функция распределения для трех жидкостей.  
Сплошная кривая - жидкий  $^4\text{He}$  при 2K;  
штриховая кривая -  $\text{Ne}$  при 35K;  
штрих-пунктирная кривая -  $\text{Ar}$  при 163K.

Для данного расстояния  $r$  число молекул в сферической оболочке толщиной  $dr$  и радиусом  $r$  равно

$$ng(r)4\pi r^2 dr:$$

$$V = \int n^2(r) dr = N(N-1),$$

## 1.6 Флуктуации и размерность пространства

Вода была примером 3D-объекта. Многие материалы, однако, ведут себя как двумерные или одномерные.

Теоретические модели могут быть сформулированы в терминах произвольной размерности, например,  $2 + \epsilon$  или 4.

Существует некоторая критическая размерность  $d_c$ , выше которой флуктуации несут существенны и приближение среднего поля дает правильное аналитическое описание непрерывных фазовых переходов и правильное описание как низкотемпературных, так и высокотемпературных фаз. При уменьшении размерности флуктуации становятся все более важными. Они важны, но не критичны в непрерывных переходах в  $d = 3$ .



При размерности

$d < 3$  флуктуации становятся настолько интенсивными, что могут разрушить упорядоченное состояние и фазовый переход при конечной  $T$ .

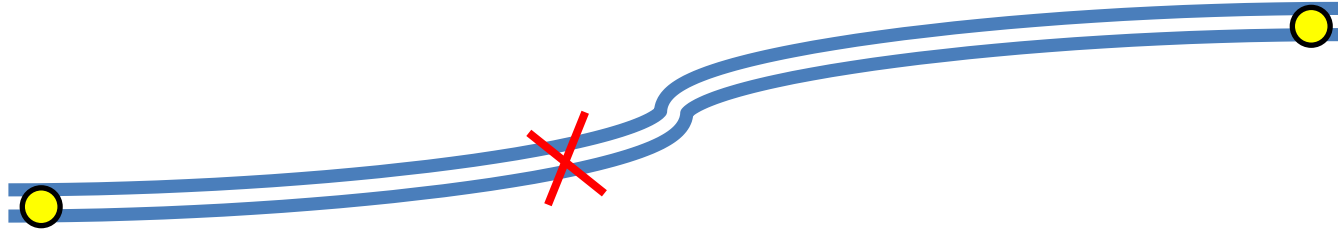
$d=1$ . В одномерной системе флуктуации разрушают дальний порядок и фазовые переходы. Это происходит вследствие связанности.

Единственный способ, которым один конец  $1d$  системы знает о том, что творится на другом ее конце – это путем распространения информации вдоль системы. Для бесконечно длинной  $1d$  системы любая флуктуация блокирует прохождение информации и, следовательно, порядок.

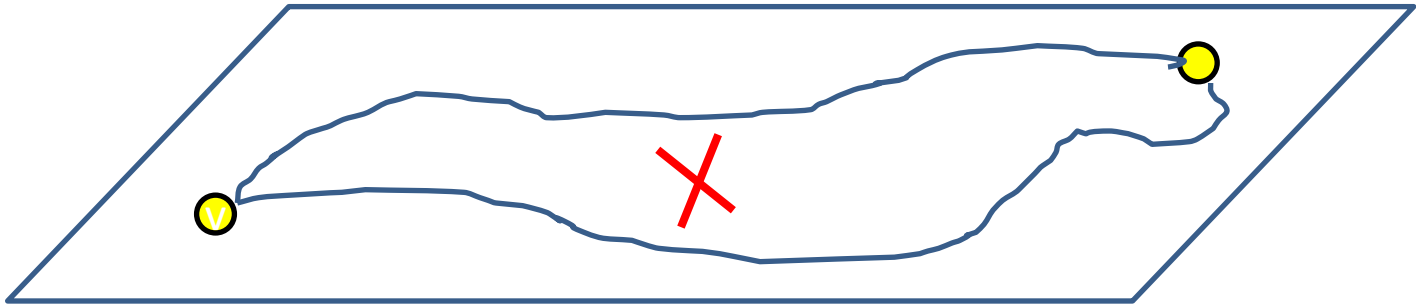
Поскольку при конечной температуре всегда имеются флуктуации,  $1d$ -система не может быть упорядоченной, кроме как при  $T = 0$ .

$d=2$ . В  $2d$  системе существует много путей, которыми один конец системы связан с другим. Флуктуации достаточно сильны, для того, чтобы разрушить дальний порядок в системах с нарушенной непрерывной симметрией, но не обязательно настолько сильны, чтобы разрушить фазовые переходы. Флуктуации в  $2d$  системах не разрушают дальний порядок в системах с нарушенной дискретной симметрией.

1D



2D



## 1.7 Характерные энергии и потенциалы

Характерные расстояния атомного масштаба – 1-3 ангстрема ( $1\text{Å}=10^{-8}\text{см}$ ). Диаметр электронных орбит, размер атомов и расстояние между атомами в твердых телах имеют тот же порядок величины.

**Q:** каков масштаб электростатической энергии на расстоянии  $a = 1\text{Å}$ ?

## 1.7 Характерные энергии и потенциалы

Характерные расстояния атомного масштаба - 1 ангстрем ( $10^{-8}$ см). Диаметр электронных орбит, размер атомов и расстояние между атомами в твердых телах имеют тот же порядок  $\times$ величины.

**Q:** каков масштаб электростатической энергии на расстоянии  $a = 1^\circ\text{A}$ ?

$$e^2/a \sim 2.3 \times 10^{-11} \text{erg} = 14 \text{эВ} = 160\,000 \text{K}$$

## 1.7. Частицы и волны. Соотношение неопределенностей



Если есть волна в пространстве, то для точного измерения ее периода нужно производить измерения на большой длине.

### Волна

$$\lambda = 2\pi/k$$

$$E = h\nu$$

$$\lambda = v/\nu = vh/E$$

$$\lambda = h(2/mE)^{1/2}$$

### Частица

$$p = \hbar k$$

$$E = mv^2/2 = p^2/2m$$

$$v = (2E/m)^{1/2}$$

$$E = (\hbar k)^2/2m = h^2/2m\lambda^2$$

**Если мы заключаем волну в ящик размером  $a$ ,  
образуется стоячая волна  $\lambda = 2a$ .**

$$h/p = 2a \quad pa \approx h$$

$$\delta p \delta x = h$$

$$E = p^2/2m = (h/\delta x)^2/2m = h^2/2ma^2$$

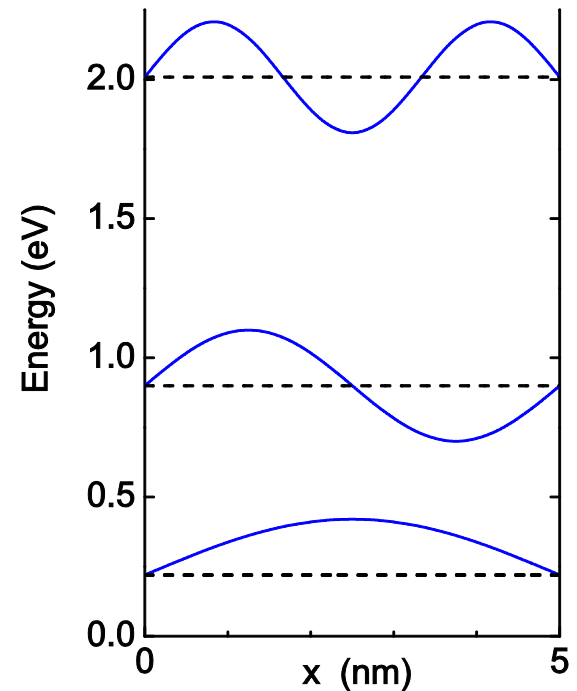
Это т.н. нулевые колебания, существующие даже при  $T=0$

## 1.3.2 Частицы ограниченные в пространстве. Квантовая яма

Бесконечно глубокая яма с  
прямоугольными стенками при  $x=-a, +a$

Внутри ямы  $V = 0$ . Поэтому решения -  
такие же и могут быть записаны как  
 $\exp(+ikx)$ ,  $\exp(-ikx)$ ,  
с кин. энергией  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ .

Бесконечно высокий барьер  $V$  – это  
бесконечно высокая потенц. энергия  
снаружи ямы,  $x < 0$ ,  $x > a$ .



**A (i)** чтобы  $V(x)\psi(x)$  оставалось конечным, нужно  $\psi(x) = 0$  при  $x < 0$ ,  $x > a$ .

**A (ii)**  $\psi(x)$  не должно иметь разрыва на границе, поскольку  $\psi(x)^2$  имеет физ. смысл. Из условия непрерывности на границе получаем  $\psi(0) = 0$  и  $\psi(a) = 0$ .

А какой физ. смысл имеют  $d\psi/dx$ ,  $d^2\psi/dx^2$  ?

Мы ошиблись всего в  $(2\pi)^2$  раз. Кин энергия, связанная с помещением электрона в ящик со стороной в  $1^\circ\text{A}$  равна  $\hbar^2/2ma^2 \sim 6.1 \times 10^{-12} \text{erg} = 3.8 \text{eV} = 44\,000\text{K}$

Эти две энергии сравнимы (как и должно быть, поскольку атомы имеют такой размер) и гораздо больше комнатной температуры  $300\text{K} = 25\text{мэВ}$ .

Казалось бы, если мы возьмем большое число ионов с равными зарядами, но противоположного знака, то можно было бы из них слепить очень прочный ионный кристалл, например  $\text{NaCl}$  с энергией связи электронов в несколько эВ на 1 атом.

С другой стороны видно, что если электронные волны размазать на большом расстоянии, а не локализовать на атомном масштабе, то мы бы выиграли в кин энергии более 3 эВ на электрон.

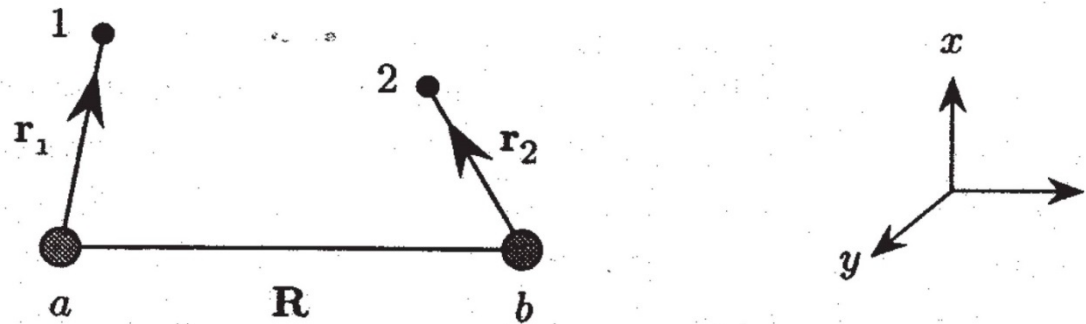
Межчастичные силы определяются взаимной игрой этих двух эффектов - Кулоновского притяжения между противоположными зарядами и понижением кин энергии путем делокализации квантовых волновых функций. Конечно, это только идея, а фактически дело обстоит не так тривиально.

### 1.8 Ван-дер Ваальсовское притяжение

Рассмотрим эффективное взаимодействие между двумя нейтральными атомами в зависимости от расстояния между их ядрами. Самая простая система, которую можно вообразить - это два атома водорода. Примем систему координат как на рисунке 1.8, пометив протоны буквами  $a$  и  $b$  и электроны- числами 1 и 2. Протон  $a$  находится в начале координат ( $\mathbf{R}_a=0$ ), и протон  $b$  находится в позиции  $\mathbf{R}_b=\mathbf{R}=R_{ez}$ . Электрон 1 находится в позиции  $x_1=\mathbf{r}_1$  и электрон 2 - в позиции  $x_2=\mathbf{R}+\mathbf{r}_2$ .



Протон  $a$  находится в начале координат ( $\mathbf{R}_a=0$ ), и протон  $b$  находится в позиции  $\mathbf{R}_b=\mathbf{R}=R_{ez}$ . Электрон 1 находится в позиции  $x_1=\mathbf{r}_1$  и электрон 2 - в позиции  $x_2=\mathbf{R}+\mathbf{r}_2$



$$H = H_0 + H'$$

Рис.1.8

Разделим Гамильтониан  $H$  на две части: часть  $H_0$  для двух отдельных атомов и остаток  $H'$ , рассматриваемый как возмущение:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'.$$

Здесь  $H_0$  содержит кинетическую энергию двух электронов и взаимодействие каждого электрона со своим ядром:

$$H_0 = \text{кин. энергия} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}, \quad (1.5)$$

где  $m$  - масса электрона и  $r_{1,2} = |\mathbf{r}_{12}|$ . Гамильтониан  $\mathcal{H}'$  включает Кулоновское притяжение между каждым протоном и противоположным электроном и Кулоновское отталкивание между протонами и между электронами:

$$\mathcal{H}' = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}}, \quad (1.6)$$

где  $R = |\mathbf{R}|$  - расстояние между протонами и  $r_{1,2} = |\mathbf{R} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$  - расстояние между электронами и  $r_{1b} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}|$  и  $r_{2a} = |\mathbf{R} + \mathbf{r}_2|$  - есть расстояния между электронами и противоположными ядрами.

skip

Решение для  $\mathbf{H}_0$  можно просто получить, используя произведение водородных волновых функций на отдельных атомах. Пусть  $\phi_n(\mathbf{r})$  - собственная функция водородного атома с энергией

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \quad (1.7)$$

Тогда собственные функции  $\mathbf{H}_0$  есть

$$\Psi_p(1, 2) = \phi_n(\mathbf{r}_1)\phi_m(\mathbf{r}_2) \quad (1.8)$$

Подставив эти собственные функции в уравнение Шредингера получаем

$$\mathcal{H}_0\Psi_p(1, 2) = (E_n + E_m)\Psi_p(1, 2) \quad (1.9)$$

Здесь индекс  $p$  обозначает пару  $(n, m)$  и для краткости обозначено  $\mathbf{1} \equiv \mathbf{r}_1, \mathbf{2} \equiv \mathbf{r}_2$ .

skip

Вначале рассмотрим случай когда атомы разнесены на большое расстояние, гораздо большее атомного (Боровского) радиуса,  $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0.53 \text{ \AA}$ , так что индивидуальные волновые функции не перекрываются. В этом пределе большого разнесения  $R \gg a_0$  можно аппроксимировать Гамильтониан возмущения как диполь-дипольное взаимодействие:

$$\mathcal{H}' \sim \frac{e^2}{R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2) \quad (1.10)$$

Поскольку энергии возбужденных состояний намного больше обычных температур, рассмотрим только волновую функцию основного состояния. В наинизшем порядке теории возмущений, ожидаемые значения  $E(\mathbf{r}_1)$  и  $E(\mathbf{r}_2)$  есть нули в основном состоянии. Во втором порядке по теории возмущений сдвиг энергии получается как квадрат матричных элементов возбужденных состояний деленный на энергии возбуждения. Суммируя по всем возбужденным состояниям:

skip

$$\Delta E = \sum_p \frac{|\mathcal{H}'_{0p}|^2}{E_0 - E_p}, \quad (1.11)$$

$$\mathcal{H}'_{0p} = \langle \Psi_p(1, 2) | \mathcal{H}' | \Psi_0(1, 2) \rangle = \frac{e^2}{R^3}(\dots) \quad (1.12)$$

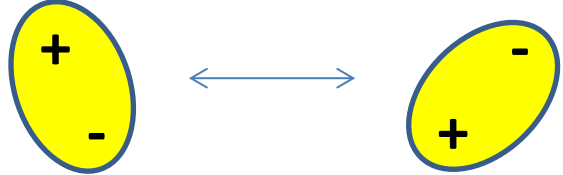
Искомые матричные элементы являются дипольными матричными элементами. В атомной физике обычно вводится обозначение для такой суммы

$$\alpha = \sum_p \frac{e^2 |x_{0p}|^2}{E_p - E_0} \quad (1.13)$$

как атомная поляризуемость. Макроскопическая статическая диэлектрическая постоянная этих атомов с плотностью  $n$  есть просто  $\varepsilon = 1 + 4n\alpha$ . Поскольку мы стартовали с основного состояния, второй порядок по теории возмущений всегда уменьшает энергию. В результате мы получаем из выражения (1.11) притяжение между атомами

Эта задача легко решается в курсе квантовой механики, ее преподают физтехам на 4м курсе. Поэтому ограничимся нахождением качественного ответа.

Атомы в целом нейтральны,  $Q=0$ , поэтому энергия их кулоновского взаимодействия  $Q^2/r^2 = 0$ . Их дипольный момент  $p=Qa$  также  $=0$ , поэтому энергия диполь-дипольного взаимодействия  $p^2/r^3 = 0$ . Однако, в следующем порядке малости дипольный момент флуктуирует и связанная с этим энергия взаимодействия  $W \sim 1/r^6$ . Физика состоит в том, что один атом наводит поляризацию другого атома, в результате получается притяжение.

$$\Delta E \sim -\frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \quad (1.14)$$


Это выражение справедливо для притяжения между любой парой нейтральных атомов или молекул, находящихся на большом расстоянии друг от друга. Притяжение называется силой Ван-дер Ваальса. Оно имеет типичную величину 10мэВ для расстояний атомного масштаба.

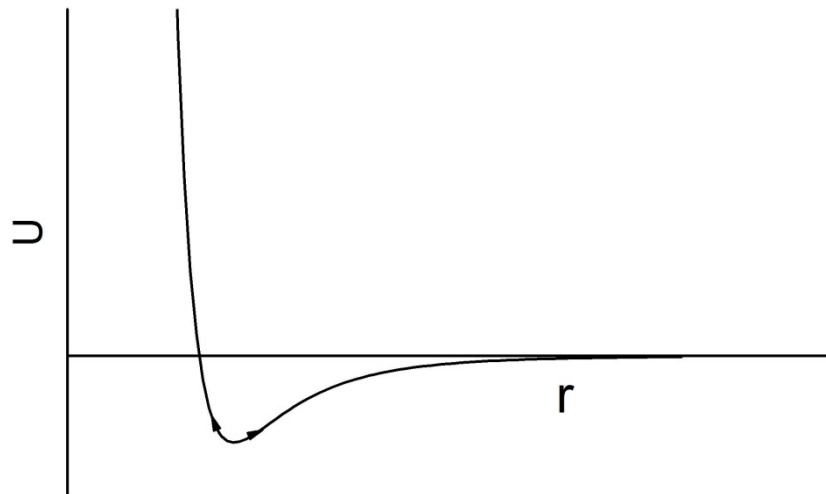
### 1.9 Отталкивающее ядро

Притяжение  $R^{-6}$  должно замениться на отталкивание на малых расстояниях, т.е. должно быть равновесное состояние, с минимальным значением энергии, иначе атом схлопнется. Довольно часто этот отталкивательный потенциал моделируют с помощью отталкивания жестких сфер. В квантовой механике отталкивание на малых расстояниях возникает в результате обменного интеграла, когда увеличивается перекрытие электронных оболочек.

Для простого рассмотрения достаточно выбрать любой потенциал, который меняется с расстоянием более быстро чем диполь-дипольное притяжение. Например  $U = \infty$  при  $R < R_0$  или  $U \propto R^{12}$  и т.п.

На практике популярен потенциал Ленарда -Джонса или потенциал “6-12”:

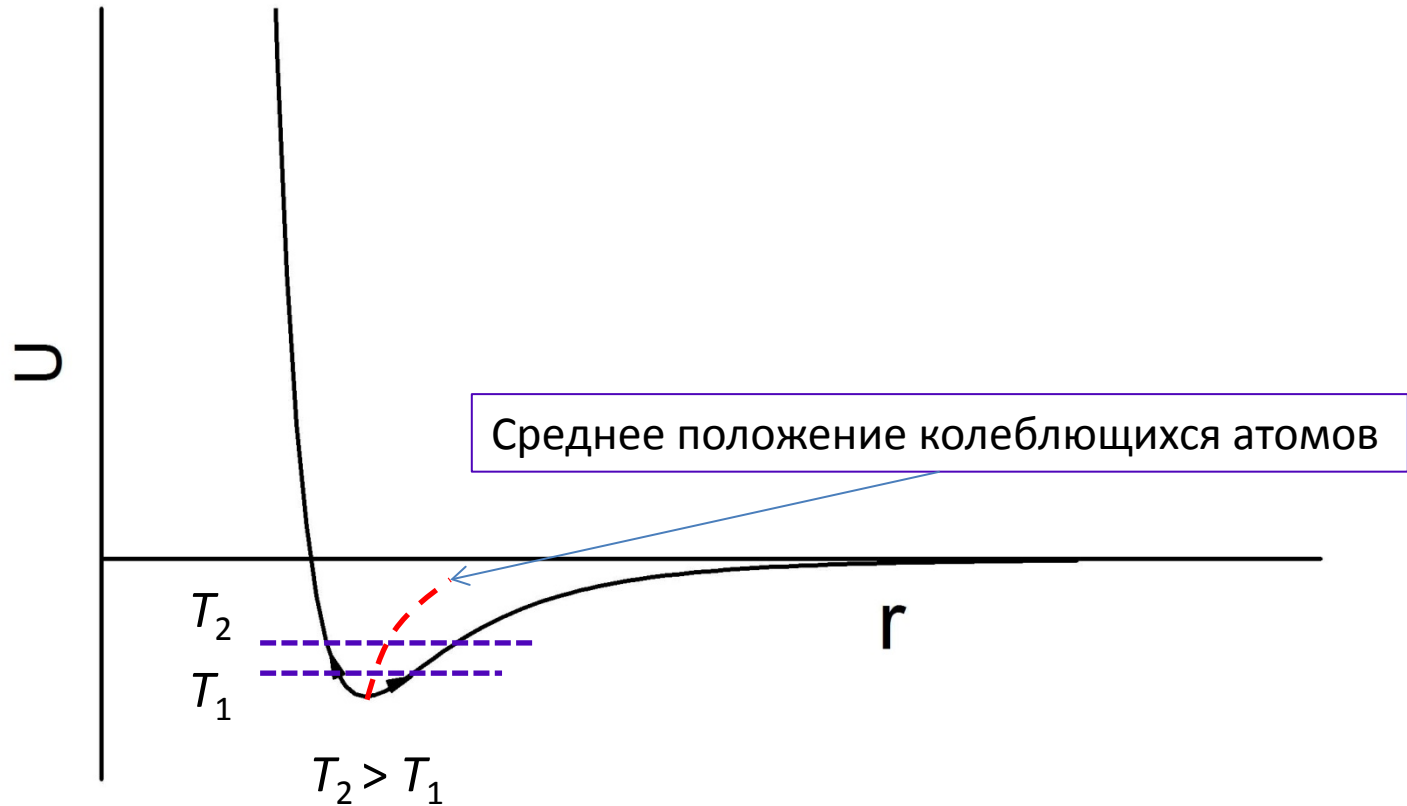
$$U = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma_1}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_2}{R} \right)^6 \right] \quad (1.15)$$





Эта замечательная зависимость энергии взаимодействия ВдВ от межатомного расстояния позволяет многое объяснить:

- ✓ Причина теплового расширения



Эта замечательная зависимость энергии взаимодействия ВдВ от межатомного расстояния позволяет многое объяснить:

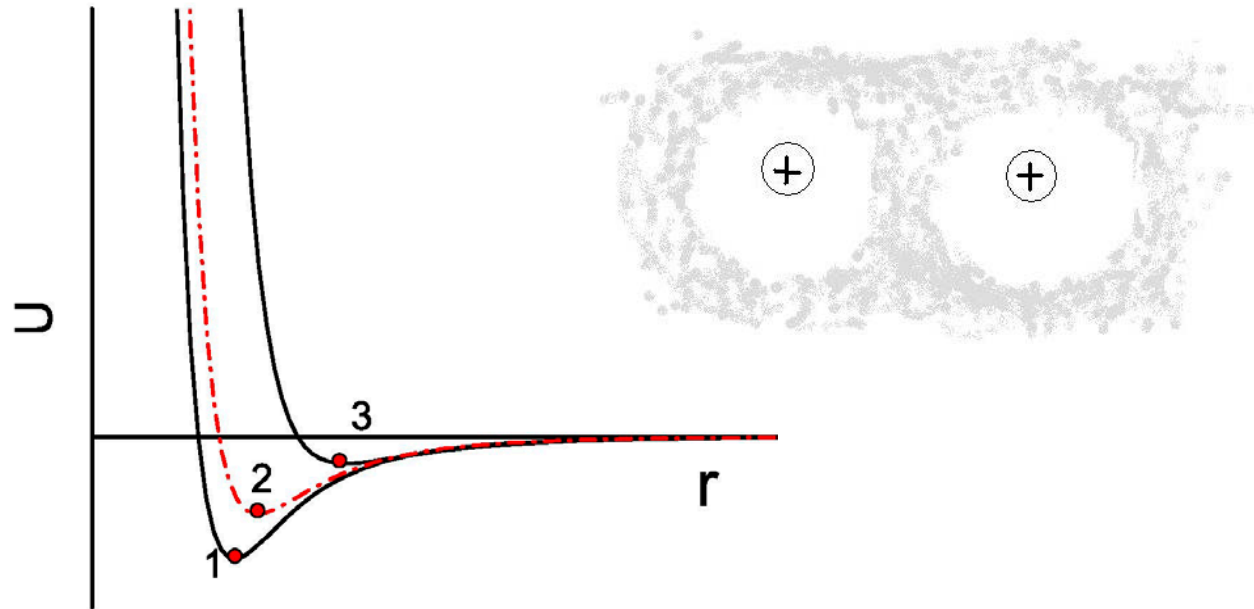
- ✓ Предел упругой деформации растяжения



Потенциальная энергия  $U$  при растяжении возрастает как  $(r - r_0)^2$ , а возвращающая (упругая) сила  $-dU/dr$  возрастает как  $(r - r_0)$ , обеспечивая полную компенсацию приложенной растягивающей силы.

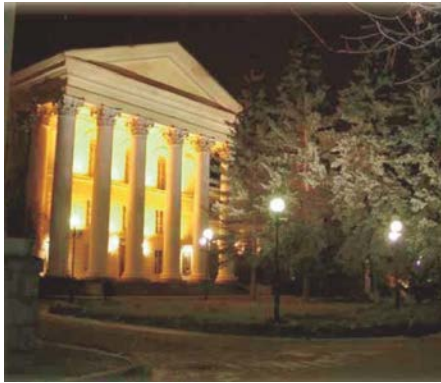
Эта замечательная зависимость энергии взаимодействия ВдВ от межатомного расстояния позволяет многое объяснить:

- ✓ Причину пластичности металлов



Кривая  $U(r)$  для металла сделана самосогласованно, как межионными силами, так и обобществленными электронами проводимости; при деформации она меняется, так как при деформации меняется электронная плотность. Это обеспечивает большую устойчивость решетки металла при деформации. Когда мы растягиваем металл, правая притягивающая часть потенциала слабеет и минимум энергии достигается при больших значениях  $r$ .

# Где расположены Лаборатории: *Корпус №10 ФИАН*



## Как называются Лаборатории:

**Центр высокотемпературной  
сверхпроводимости и квантовых материалов  
им. В.Л. Гинзбурга («Центр Гинзбурга»)**

<https://sites.lebedev.ru/ru/ovsisns/4065.html>

**Зам. Рук. по орг. вопросам: Моргун Леонид Александрович**  
[morgunla@lebedev.ru](mailto:morgunla@lebedev.ru) тел: (499)1326907, (499)1326485

**Зам. Рук. ОП:**

**Кузьмичева Татьяна Евгеньевна**  
[kuzmichevate@lebedev.ru](mailto:kuzmichevate@lebedev.ru)