

Глава 1

Введение в конденсированное состояние

Использование и понимание вещества в конденсированном состоянии (жидком или твердом) шло параллельно с развитием цивилизации. Так, даже наименование исторических эпох “каменный век”, “бронзовый век”, “железный век” - даны в соответствие с наименованием материала, определившего технологический уровень и развитие общества. К концу 19 века были полностью заложены основы понимания макроскопических свойств вещества. Термодинамика, гидродинамика и теория упругости давали полное описание статических и динамических свойств газов, жидкостей и твердых тел. Все эти теории, конечно, остаются актуальными и справедливыми и сейчас.

В середине 20х годов 20го столетия появились новые идеи, в основном квантовой механики, появились новые экспериментальные методы изучения вещества. Изучение квантовых свойств твердых тел, начавшееся в 1920х годах продолжается и сейчас и входит в так называемую обычную физику твердого тела. Области, охватываемые ей, простираются от электронной зонной теории (которая объясняет свойства изоляторов, металлов и полупроводников (техническое и нестрогое понятие, хотя имеющее широкое хождение на практике) до теории сверхпроводимости, квантового эффекта Холла, композитных фермионов, топологических изоляторов. Фундаментальные проблемы учета сильного Кулоновского взаимодействия в многочастичной системе и одновременно беспорядка остаются лишь частично решенными к настоящему времени.

На наших глазах открываются новые состояния электронной материи - фермионы с Дираковским спектром в графене, электронная жидкость Латинжера в 1D проводниках с разделением зарядовых и спиновых возбуждений, состояние топологического изолятора с бездиссипативным переносом спинов.

Вторая половина 20го века принесла новые кон-

цепции в физику. Одна из главных идей - это скейлинг, т.е. изменение масштаба длин системы для того чтобы увидеть как изменяются свойства системы при увеличении масштабов от микроскопических до макроскопических. Изучение критических явлений привело к дальнейшему развитию идей скейлинга, классов универсальности, и ренормализационной группы. Эти идеи позволяют понять как из многообразия различных микроскопических взаимодействий рождается идентичное поведение на больших масштабах длины.

Одновременно развивались концепции нарушения симметрии и параметров порядка, которые родились как объединяющие теоретические концепции применимые не только к физике конденсированного состояния, но также и физике элементарных частиц и даже космологии. Развитие теории обеспечило базис для описания различных фаз конденсированного состояния: жидких кристаллов, сверхтекучего гелия, несоизмеримых кристаллов, квазикристаллов, одно- и двумерных систем, а также классических и квантовых жидкостей и регулярных периодических кристаллов.

Революционное развитие претерпела и теория сверх-

проводимости. Хотя до сих пор нет консенсуса по вопросу о микроскопическом механизме спаривания в оксидах купратов, но обнаружены и поняты нетрадиционные типы спаривания электронов в сверхпроводниках: спаривание триплетного типа с ненулевым суммарным спином, спаривание с анизотропным параметром порядка (т.н. d -типа), спаривание с различным знаком параметра порядка в многозонных сверхпроводниках (т.н. s^\pm -типа).

1.1 Конденсированное состояние

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? Мы могли бы предсказать как выделенная элементарная частица движется во внешнем потенциале и даже могли бы предсказать движение двух взаимодействующих частиц (разделяя координаты центра масс и межчастичное расстояние). Однако, уже для трех взаимодействующих частиц существует только небольшое число точно решаемых проблем.

Явления же которые мы наблюдаем в конденсированном состоянии включают не три а 10^{12} частиц или даже 10^{27} частиц, например в 1 литре воды. Ясно, что искать аналитическое решение для движения и взаимодействия всех этих частиц- дело безнадежно безнадежное. Даже если это решение бы существовало, мы вряд ли ему обрадовались и смогли бы им воспользоваться, так как невозможно обзреть 10^{27} переменных.

Тем не менее, можно наблюдать **макроскопические переменные** такие как плотность числа частиц, намагничивание, измерять их флуктуации и отклик на внешние поля. Это как раз те переменные, которые характеризуют и отличают различные термодинамически стабильные фазы вещества и их макроскопические свойства: текучесть жидкостей, твердость и упругость тел, прозрачность веществ, способность проводить ток или служить изоляторами, полупроводниками и т.п.

Физика конденсированного состояния дает основу для описания того что происходит с большой группой частиц взаимодействующих между собой с помощью известных сил. В природе существует практически бесконечное число многочастичных систем, от

слабо-взаимодействующих газов до живых клеток и кварк-глюонной плазмы. Совокупность даже самых простых атомов может существовать в различных состояниях. Например, гелий существует не только как газ в баллонах, как жидкость или как твердый кристалл, но и при низких температурах - как сверхтекучая жидкость без вязкости. Физика конденсированного состояния изучает эти различные состояния вещества.

1.2 Молекула H_2O как простой пример

Рассмотрим, в качестве примера, самое обычное вещество - воду. Хотя молекула не самая простая (у нее нет сферической симметрии), однако наш опыт наблюдений за водой наверное максимален. Нам известно, что при высокой температуре вода является паром. Кинетическая энергия пара превышает потенциальную энергию и в результате пар существует в изотропном и однородном состоянии и заполняет любой доступный объем. Плотность однородна и имеются очень слабые корреляции между положениями молекул. Если мы глядим на этот пар в атмосфере, то мы его не видим.

Q: Почему ?

А: Для того, чтобы что-то заметить в оптическом диапазоне длин волн, в котором нет резонансного поглощения, нужно, чтобы вещество рассеивало свет. Это означает, что должно быть рассогласование в показателе преломления на некотором расстоянии. Показатель преломления, как правило, пропорционален плотности. Но плотность газа однородна и поэтому нет ни вариаций показателя преломления, ни рассеяния. Конечно, всегда существуют флуктуации плотности, но чтобы они были заметны, их масштаб размеров должен быть порядка длины волны видимого света.

Теперь понизим температуру, т.е. среднюю кинетическую энергию. Когда потенциальная энергия превысит кинетическую, станут важны межмолекулярные взаимодействия. Для нейтральных молекул воды основное взаимодействие - диполь-дипольное, связанное с флуктуациями. Как правило, это взаимодействие притягивающее. На коротких расстояниях, сравнимых с расстоянием между зарядами в молекуле, индивидуальными зарядами притягивают друг друга еще сильнее, чем диполь-дипольное взаимодействие. Такое более сильное взаимодействие, зависящее от ориентации молекул, называется водородными связями.

Притяжение приводит к усилению флуктуаций плотности: каждая молекула стремится провести большую часть времени вблизи других молекул, а не там где их нет. Эта тенденция к образованию кластеров приводит к понижению энергии, но также и понижению энтропии. При понижении температуры флуктуации, вызванные образованием кластеров, растут по амплитуде и существуют во времени дольше. Ясно, что образование или рассасывание флуктуаций большего размера требует больших времен. 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 (т.е. воды), плотность которой намного больше, чем газовой фазы. Вобщем, большая плотность - это одно из немногих принципиальных отличий жидкости от газа.

Теперь поместим водяной пар в сосуд скажем при плотности $0.322\text{г}/\text{см}^3$ при комнатной температуре. При понижении температуры флуктуации плотности растут и живут дольше. Систем теперь не вы-

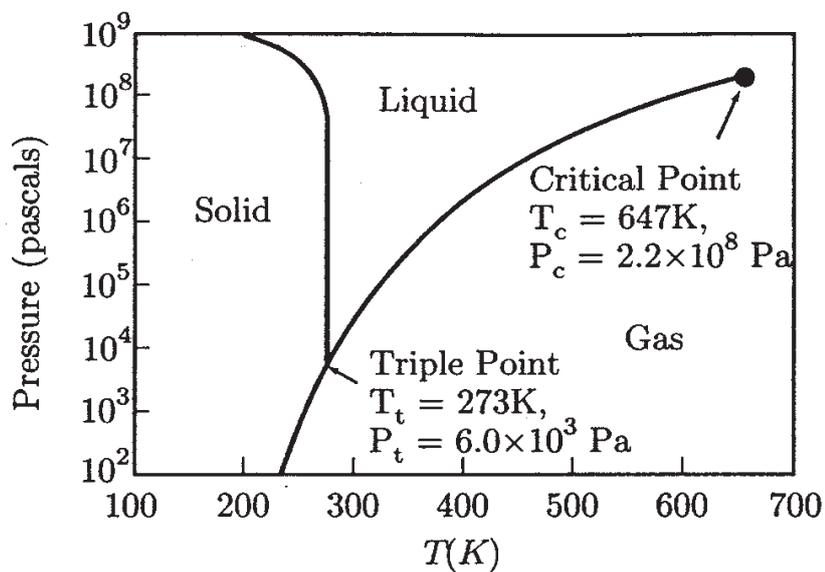


Рис. 1.1: Фазовая диаграмма воды.

гдядит однородной: в ней имеются области с большей или меньшей плотностью. Когда размер этих областей становится сравнимым с длиной волны видимого света рассеяние резко увеличивается и система станет выглядеть молочно туманной.

Q: Почему молоко белое и не прозрачное?

Молоко является белым, поскольку содержит крупинки жира размерами порядка 1мкм, что соизмеримо с длиной волны видимого света 0.5мкм. Т.о. мы догадываемся, что наблюдаем явление критической опалесценции и критического замедления флуктуаций (т.е. расходимость характерных масштабов длины и времени).

Наконец, размеры флуктуаций становятся сравнимыми с размерами сосуда, они коалесцируют и более плотная фаза в гравитационном поле оказывается на дне сосуда. Присходит 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. Вследствие этого, можно обойти критическую точку вокруг и перейти из жидкой в газовую фазу без пересечения фазовой границы.

Эта рассмотренная картина обязана специальному выбору плотности. Если вода в замкнутом сосуде не находится при критической плотности (0.322г/см^3), то будет что-то другое. При понижении температуры (при давлении ниже критического) при пересечении фазовой границы газ-жидкость будет происхо-

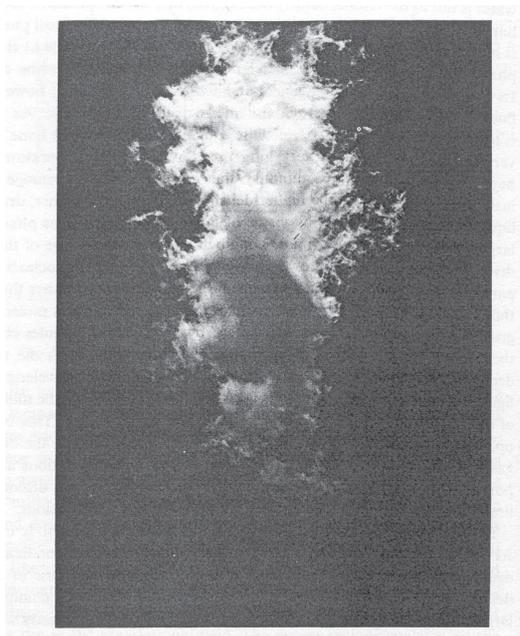


Рис. 1.2: Видимые облака это капельки воды или льда с характерными размерами 1-10мкм. Неоднородная плотность на масштабах длины волны видимого света ($\sim 0.5\mu\text{м}$) приводит к сильному многократному рассеянию и появлению белых или молочных областей. Картина напоминает явление критической опалесценции наблюдаемой в фазовых переходах второго рода.

дить резкое изменение термодинамически стабильного состояния.

Рассмотрим теперь газовую фазу при некоторой температуре. Ее плотность однородна. Однако в системе будут происходить 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 боль-

шой 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.

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”. Расходящаяся сжимаемость на переходе газ-жидкость можно легко наблюдать по критической опалесценции. Расходящийся размер и замедление флуктуаций есть другое проявление того же явления, которое вызывает расходимость сжимаемости.

1.3 Нарушенная симметрия и жесткость

Кристалл не является изотропным и однородным как жидкость. Жидкость инвариантна по отношению к любым поворотам и сдвигам, а кристалл инвариантен только к тем трансляциям и поворотам, которые оставляют неизменной периодическую решетку. Т.о. кристалл имеет более низкую симметрию чем жидкость. Переход от жидкого к твердому состоянию, поэтому разрушает симметрию жидкого состояния и кристалл часто называют фазой с нарушенной симметрией. Набор элементов симметрии (трансляций и поворотов), оставляющих жидкую фазу инвариантной, образует непрерывную группу; кристалл имеет нарушенную непрерывную симметрию. Трансляции кристалла на расстояние меньшее чем постоянная решетки генерируют кристалл, который не является идентичной копией исходной решетки. Однако, такие трансляции не изменяют энергию кристалла. Вследствие этого имеется непрерывное многообразие основных состояний кристалла с той же энергией.

В кристалле, вероятность найти молекулу H_2O в заданном месте в пространстве зависит от расположения удаленных молекул кристалла. Кристалл вы-

глядит 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 знак отличия может быть разным. В кристалле существует дальний порядок, связанный с периодической 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 $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$. Т.о., существование дискретных линий в Фурье спектре отражения отличает кристалл от жидкости.

Фурье спектр картины рассеяния не изменяется когда образец смещается как целое. Спектр чувствителен только к относительному расположению молекул. Молекулы удерживаются на своих позициях благодаря силам взаимодействия с соседями. Но даже в кристалле молекулы или группы молекул со-

вершают тепловые или квантовые флуктуации, в результате чего мгновенная конфигурация расположения молекул не отвечает идеальной периодической решетке.

Можно оценить величину тепловых флуктуаций, если известна жесткость твердого тела. Искажение элементарной ячейки опишем безразмерными величинами деформациями x/a одних частей элементарной ячейки относительно других. Сила на единицу площади, связанная с такой деформацией есть Gx/a , где G - модуль упругости, соответствующий данному виду деформации. Сила на элементарную ячейку равна $-a^2Gx/a \equiv \kappa x$, где $\kappa = Ga$ эффективный коэффициент жесткости пружины. Из теоремы равномерного распределения следует, что средняя потенциальная энергия при температуре T гармонического осциллятора с коэффициентом жесткости κ есть $k\langle x^2 \rangle/2 = k_B T/2$.

Т.о., среднеквадратичное смещение $\langle x^2 \rangle = k_B T/\kappa \propto k_B T/Ga$ обратно пропорционально упругому модулю. Если какой-либо из упругих модулей равен нулю, то тогда среднеквадратичное смещение расходится. Когда случайное смещение становится сравнимым с размером элементарной ячейки, периодический порядок нарушается и Фурье пики в спектре отражен-

ных волн исчезнут. Т.о., жесткость является необходимым условием существования периодичности.

1.4 Пространственные корреляции в жидкой фазе

Итак, 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. Несмотря на то, что плотность однородна, корреляции между позициями атомов довольно сильны. Если в одной точке пространства имеется частица, то у другой частицы нет никаких шансов оказаться в этой же точке на голове первой. Более того, имеются большие шансы, что вторая частица будет находиться на расстоянии в диаметр от нее.

Начнем охлаждать нашу систему далее. Стремление притягивающих взаимодействий сблизить частицы было удовлетворено образованием плотной почти несжимаемой жидкости. Локальная упаковка частиц определяется, главным образом, отталкивательным взаимодействием, которое предотвращает атомы от

перекрытия. Если мы попытаемся сблизить атомы электронная энергия возрастает очень быстро вследствие принципа Паули, а также вследствие прямого кулоновского отталкивания электронов оболочек. В более простых жидкостях (например Ar) отталкивательное взаимодействие хорошо описывается потенциалом с жесткими стенками на расстоянии удвоенного атомного радиуса.

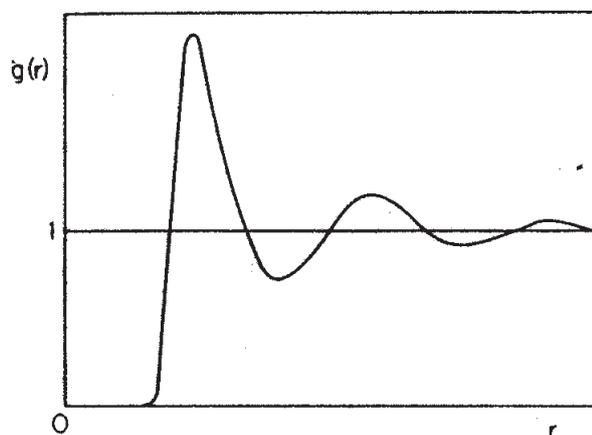


Рис. 1.3: Схематический вид радиальной функции распределения для простой жидкости.

Модель потенциала с жесткими сферами позволяет выявить сущность жидкой и твердой фаз для многих простых систем. Притяжение стремится сблизить атомы. Отталкивательный потенциал жестких сфер приводит к дискретному набору локальных конфигураций. Атомы предпочитают образовывать треугольники и затем тетраэдры, затем заполнять треугольные грани тетраэдров для того, чтобы образовать более крупные кластеры.

Два фактора препятствуют этому. Во первых, тепловая энергия препятствует слишком близкому расположению атомов в жидкой фазе. Во вторых, локальные алгоритмы упаковки атомов так плотно как возможно не могут привести к полному заполнению пространства тетраэдрами или икосаэдрами. Должны существовать некоторые сбои в упаковке вследствие невозможности удовлетворить одновременно требованиям локальной плотной упаковки и глобальным ограничениям на упаковку. Сильные корреляции - локальный порядок- становятся все более важными при понижении температуры. Корреляции на межмолекулярном масштабе длин можно видеть с помощью рентгена или нейтронов.

Жидкая вода ведет себя во многом похоже на жидкий аргон, но сложная форма молекулы воды и слож-

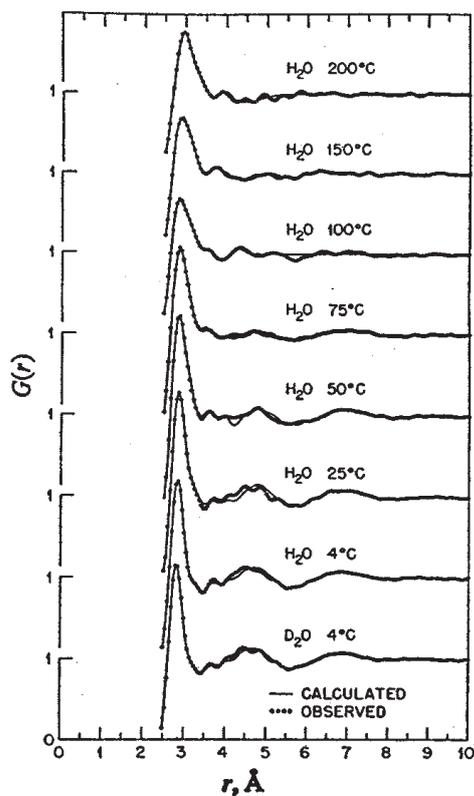


Рис. 1.4: Радиальная функция распределения для воды .

ное взаимодействие между молекулами приводят к интересным различиям между жидкими аргонем и водой. Кислород в молекуле воды связан с двумя своими атомами водорода под углом 105° . Молекулы воды стремятся организовать цепочки, в которых кислороды организованы тетраэдрически, но молекулы не перекрываются. Рентгеновское рассеяние дает информацию о распределении плотности молекул во-

круг данной молекулы. На рисунке видно, что плотность подавлена вблизи центра молекулы, затем резко увеличивается на межмолекулярном расстоянии и затем осциллирует и довольно быстро спадает к однородной плотности. Заметно также, что корреляции существенно возрастают при понижении температуры.

1.5 Корреляционные функции в жидкости

Рассмотрим систему из N идентичных частиц. Пусть r_j ($j = 1, 2, \dots, N$) обозначает положения этих частиц. Тогда плотность числа частиц в точке \mathbf{r} дается

$$n^{(1)}(r) = \langle n(\mathbf{r}) \rangle \quad \text{где} \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(r_j - \mathbf{r}), \quad (1.1)$$

где $\langle \rangle$ означает усреднение (это может быть, например, квантово-механическое ожидаемое значение, среднее по времени или по ансамблю). $n^{(1)}(\mathbf{r})$ это одночастичная плотность. Аналогично, “двухчастичная плотность”

$$n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \sum_{j \neq k} \delta(r_j - \mathbf{r}) \delta(r_k - \mathbf{r}') \rangle,$$

описывает корреляцию в плотности при \mathbf{r} и \mathbf{r}' .

Запишем $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ в ином виде:

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

и назовем $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})$ - парная функция распределения. Для изотропной жидкости или газа $\langle n \rangle = n^{(1)}(\mathbf{r})$ с хорошей точностью постоянная, кроме как вблизи стенок, поэтому можно записать

$$n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle n \rangle^2 g(R), \quad R = |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|.$$

Здесь введена $g(R)$ - радиальная функция распределения.

Рентгеновская дифракция дает информацию о статическом распределении молекул. Рассеяние нейтронов дает информацию о динамических корреляциях между молекулами. Рентгеновское рассеяние зависит также от устройства самих молекул, поэтому для простоты лучше рассматривать жидкости из простых молекул, однородные и равновесные.

Рентгеновское рассеяние чувствительно только к радиальной функции распределения $g(R)$, которая связана с функцией распределения пар $n^{(2)}(r, r')$ так что

$$n^{(2)}(r) = n^2 g(R),$$

где n - плотность.

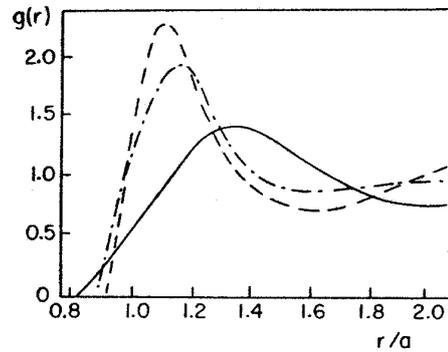


Рис. 1.5: Рис. 3.1. Радиальная функция распределения для трех жидкостей. Сплошная кривая - жидкий ${}^4\text{He}$ при 2К; пунктирная кривая - Ne при 35К; штрих-пунктирная кривая - Ag при 163К.

Функция распределения пар $n^{(2)}(r)$ представляет собой вероятность нахождения двух молекул на относительном расстоянии r . Для однородной и изотропной системы эта вероятность зависит только от величины r и приближается к n^2 при $r \rightarrow \infty$. Следовательно, асимптотика $g(r)$ такова: $g(r) \rightarrow 1$, ($r \rightarrow \infty$).

Отклонения $g(r)$ от 1 описывают межмолекулярные корреляции. Для данного расстояния r число молекул в сферической облочке толщиной dr и радиусом r равно

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

Как любая статистическая величина, парная функ-

ция распределения должна быть нормализована:

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

где V - объем жидкости и N - число молекул в ней. Если число молекул флуктурует, то надо брать средние значения $\langle N(N - 1) \rangle$.

1.6 Флуктуации и размерность пространства

Рассмотренная вода была примером трехмерного объекта. Многие материалы, однако, ведут себя как двумерные или одномерные. Теоретические модели могут быть сформулированы (и зачастую, весьма полезно формулируются) в терминах произвольной размерности, в том числе нецелочисленной, например, $2 + \epsilon$ или 4. Существует некоторая критическая размерность d_c , выше которой флуктуации несущественны 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 довольно важны в непрерывных переходах в $d = 3$, несмотря на то, что приближение

среднего поля дает хорошее количественное описание.

При размерности ниже $d = 3$ флуктуации становятся настолько интенсивными, что могут разрушить упорядоченное состояние и фазовый переход при конечной температуре. 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 системы любая флуктуация блокирует прохождение информации и, следовательно, порядок. Поскольку при конечной температуре всегда имеются флуктуации, одномерная система не может быть упорядоченной, кроме как при $T = 0$. В двумерной 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.

1.7 Характерные энергии и потенциалы

Характерная энергия атомного масштаба - 1 ангстрем (10^{-8} 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 $a = 1\text{\AA}$?

$$e^2/a \sim 2.3 \times 10^{-11} \text{erg} = 14 \text{eV} = 160000 \text{K} \quad (1.2)$$

Точнее говоря, единицей энергии атомного масштаба является Ридберг $e^2/2a_0 = 13.6 \text{эВ}$, где Боровский радиус $a_0 = 0.53\text{\AA}$. С другой стороны, кинетическая энергия связанная с помещением электрона в ящик со стороной в 1\AA равна

$$\hbar^2/2ma^2 \sim 6.1 \times 10^{-12} \text{erg} = 3.8 \text{eV} = 44000 \text{K} \quad (1.3)$$

Эти две энергии сравнимы (как и должно быть поскольку атомы имеют такой размер) и гораздо больше комнатной температуры $300 \text{K} \approx 25 \text{meV}$. Таким образом, если мы возьмем большое число ионов с равными зарядами, но противоположного знака, то

можно было бы из них слепить очень прочный ионный кристалл, например NaCl с энергией связи в несколько eV на 1 атом.

С другой стороны видно, что если создать материал так чтобы электронные волновые функции были в нем размазаны на большое расстояние, а не локализованы на атомном масштабе, то мы бы выиграли в кинетической энергии более 3eV на электрон. Межчастичные силы в сущности определяются этими двумя эффектами - Кулоновским притяжением между противоположными зарядами и понижением кин. энергии путем делокализации квантовых волновых функций, что понижает кинетическую энергию. Конечно это только идея, а фактически дело обстоит не так тривиально.

1.8 Ван-дер Ваальсовское притяжение

Наконец пришла пора приступить к более детальному рассмотрению вместо словесного. 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 $\mathbf{R}_b=\mathbf{R}=\mathbf{R}e_z$. Электрон 1 находится в позиции $\mathbf{x}_1=\mathbf{r}_1$ и электрон 2 - в позиции $\mathbf{x}_2=\mathbf{R}+\mathbf{r}_2$.

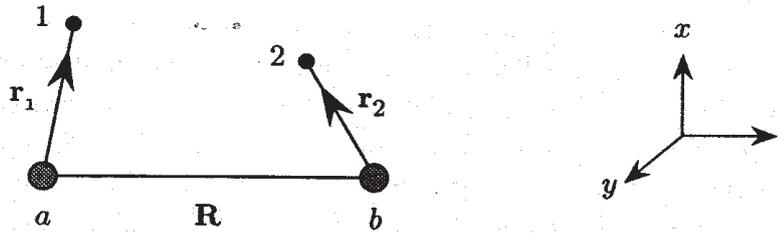


Рис. 1.6: Два атома водорода с протонами, обозначенными a и b и электронами, обозначенными 1 и 2.

Предположим, что мы решили уравнение Шредингера для собственных функций и собственных значения энергии индивидуальных атомов водорода и тогда разделим Гамильтониан \mathcal{H} на две части: часть \mathcal{H}_0 для двух отдельных атомов и остаток \mathcal{H}' , рассматриваемый как возмущение:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'. \quad (1.4)$$

Здесь \mathcal{H}_0 содержит кинетическую энергию двух электронов и взаимодействие каждого электрона со сво-

им ядром:

$$H_0 = \frac{\hbar^2}{2m} [\nabla_1^2 + \nabla_2^2] - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}, \quad (1.5)$$

где m - масса электрона и $r_{1,2} = |\mathbf{r}_{1,2}|$. 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.

Решение для \mathcal{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 \mathcal{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 $1 \equiv \mathbf{r}_1$, $2 \equiv \mathbf{r}_2$.

Вначале рассмотрим случай когда атомы разнесены на большое расстояние, гораздо большее атомного (Боровского) радиуса, $a_0 = \hbar^2/m_e^2 \sim 0.53\text{\AA}$, 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 низшем порядке теории возмущений, ожидаемые значения \mathbf{r}_1 и \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 и суммируя по всем возбужденным состояниям:

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

где

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

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. Заметим, что макроскопическая статическая диэлектрическая постоянная этих атомов с плотностью n есть просто $\varepsilon = 1 + 4\pi n\alpha$. Поскольку мы стартовали с основного состояния, второй порядок по теории возмущений всегда уменьшает энергию. В результате мы получаем из выражения (1.10) притяжение между атомами

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

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.

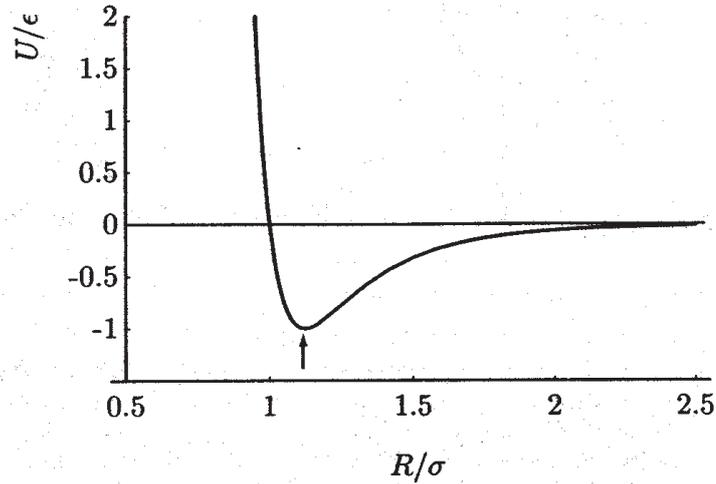


Рис. 1.7: Потенциал Ленарда-Джонса с хвостом притяжения R^{-6} и отталкивающим ядром R^{-12} .

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 более реалистических моделях отталкивание на малых расстояниях возникает в результате обменного интеграла, когда увели-

чивается перекрытие электронных облочек. Принцип запрета Паули уменьшает объем занимаемый одним электроном. Для простого рассмотрения достаточно выбрать любой потенциал, который меняется с расстоянием более быстро чем диполь-дипольное отталкивание. Например $U = \infty$ при $R < R_0$ или $U \propto R^{12}$ и т.п. Довольно популярен потенциал Ленаарда -Джонса или потенциал "6-12":

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