

Конспективные материалы к курсу
"Основы физики конденсированного состояния"

Составитель: Прудкогляд В.А.

Редакция от 2 января 2025 г.

Содержание

1	К лекции 1	4
1.1	Температура вырождения	4
1.2	Принцип неопределенности в ограниченной системе	6
1.3	Принцип Паули	8
1.4	Дискретность уровней энергии	10
1.5	Метод размерностей в конденсированных средах	11
1.6	Оценка атомного размера	12
2	Приложения (к лекции 1)	14
2.1	Метод размерностей	14
3	К лекции 2	14
3.1	Корреляционные функции - определения	14
3.2	Корреляционные функции и термодинамика	17
3.3	Корреляционные функции и дисперсия плотности	20
3.4	Биномиальное распределение и теория флуктуаций	23
3.5	Флуктуации магнитных моментов	26
4	Приложения (к лекции 2)	27
4.1	Аксиомы термодинамики	27
4.2	Задание термодинамической системы	30
4.3	I начало термодинамики	32
4.4	II начало термодинамики	34
4.5	III начало термодинамики	38
4.6	Расчет всего из I и II начал термодинамики	39
4.7	Аксиомы статистической механики	42
4.8	Квазиклассический предел распределения Гиббса	44
4.9	Сечение рассеяния	48
5	К лекции 3	51
5.1	Взаимодействие ван дер Ваальса	51
5.2	Типы связи в твердых телах	54
5.3	Когезионная энергия молекулярных кристаллов	55
5.4	Когезионная энергия в ионных кристаллах	57
6	Приложения (к лекции 3)	60
6.1	Теория химической связи - "школьная" версия	60
6.2	Таблица валентностей	62
6.3	Таблица электроотрицательности	62
6.4	Модуль всестороннего сжатия	63
6.5	Уравнение политропы	64
6.6	Задача про скорость звука	66

7	К лекции 4	68
7.1	Структура кристаллических решеток	68
7.2	Трансляционная симметрия	72
7.3	Преобразования трехмерного пространства	76
7.4	Элементы симметрии кристаллов	79
7.5	"Великая кристаллографическая теорема"	81
7.6	Двумерные решетки Браве	84
7.7	Трехмерные решетки Браве	85
7.8	Плотность упаковки структуры	87
8	Приложения (к лекции 4)	89
8.1	Определение группы	89
8.2	Определение подгруппы	91
8.3	Точечные группы	92
8.4	Кристаллические классы	97
8.5	Триклинная система	97
8.6	Моноклинная система	98
8.7	Ортогональная система	99
8.8	Тетрагональная система	100
8.9	Ромбоэдрическая система	100
8.10	Гексагональная система	102
8.11	Кубическая система	102
9	К лекции 5	103
9.1	Дефекты кристаллических решеток	103
9.2	Точечные дефекты	106
9.3	Линейные дефекты	111
10	Приложения (к лекции 5)	112
10.1	Условия равновесия и устойчивости ТД систем	112
11	К лекциям 6-7	115
11.1	Колебания одномерной цепочки	115
11.2	Качественная теория теплоемкости твердых тел	121
11.3	Нулевые колебания в гелии	128
12	Приложения (к лекциям 6-7)	131
12.1	Спектральная плотность состояний	131
12.2	Спектральная плотность упругих колебаний	133
12.3	Теорема о равномерном распределении энергии	134
13	К лекции 8	137
13.1	Идеальные квантовые газы	137
13.2	Термодинамика Ферми-газа	142

13.3	Термодинамика Бозе-газа	147
14	Приложения (к лекции 8)	154
14.1	Фермиевские интегралы	154
14.2	Плотность состояний для идеального квантового газа	156
15	К лекциям 9-10	158
15.1	Охлаждение методом откачки паров	158
15.2	Необратимое адиабатическое расширение	159
15.3	Процесс Джоуля-Томсона	161
15.4	Изоэнтропическое перетекание	163
15.5	Эффективность рефрижератора растворения	164
15.6	Метод Померанчука	168
15.7	Адиабатическое размагничивание	170
16	Приложения (к лекциям 9-10)	174
16.1	Общие условия равновесия фаз	174
16.2	Уравнение Клапейрона - Клаузиуса	175
16.3	Термодинамика в электрическом и магнитном поле	176
16.4	Парамагнетик Кюри-Вейсса в поле	179
17	К лекциям 11-13	180
17.1	Теория металлов Друде-Лоренца	180
17.2	Теория металлов Зоммерфельда	192
17.3	Кинетические коэффициенты в модели Зоммерфельда	193
17.4	Основы зонной теории	197
17.5	Теорема Блоха	202
17.6	Общие свойства электронных состояний в периодической решетке	206
17.7	Энергетические зоны в пустой решетке и методе слабой связи . . .	214
17.8	Энергетические зоны в модели сильной связи	219
17.9	Электроны и дырки	227
17.10	Скорость блоховских электронов	229
17.11	Квазиклассическая динамика электронов	231
17.12	Динамика электронов в магнитном поле	233
17.13	Эффект Холла в сильном магнитном поле	234
18	Приложения (к лекциям 11-13)	237
18.1	Общие свойства тензора проводимости	237
18.2	Проводимость и диэлектрическая функция	239
18.3	Кинетика идеального газа в тау-приближении	242
18.4	Кинетические коэффициенты для идеального классического газа .	244
18.5	Дифракция на кристаллах	249
19	Литература к курсу "Основы физики конденсированного состояния"	258

1 К лекции 1

1.1 Температура вырождения

При рассмотрении статистических систем возникает следующий важный вопрос: когда при описании системы необходимо использовать квантовую механику, а когда достаточно (квази) классического рассмотрения? Универсального критерия нет, ответ будет разным в зависимости от того, какие степени свободы системы мы рассматриваем. Например, для трансляционного, вращательного и колебательного движений критерии различны.

Самый простой вид движения - трансляционный. В этом случае критерием классичности выступает соотношение между длиной волны де Бройля λ частиц системы и другими характерными масштабами длин l . Более детально, систему можно считать классической, если выполнено следующее условие:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \ll l.$$

В качестве l можно использовать две величины - характерный размер системы L и среднее расстояние между частицами системы:

$$a = v^{1/3} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}.$$

Так как в статистической механике и термодинамике мы всюду предполагаем взятие **статистического предела**, то условие $\lambda \ll L$ будет выполнено автоматически. Остается второе условие: $\lambda \ll a$, которое условно соответствует распаду системы на волновые пакеты, пространственный размер которых много меньше расстояния между ними.

Для того, чтобы оценить среднее значение λ нужно найти среднее значение обратного импульса частиц системы. Для этой цели воспользуемся распределением Максвелла:

$$w(p_x)dp_x = Ae^{-p_x^2/(2m\theta)}dp_x, \quad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi m\theta}},$$

где $\theta = k_B T$.

Для того, чтобы перейти от распределения по компоненте импульса к распределению по модулю импульса, необходимо воспользоваться соотношением:

$$w(p)dp = w(p_x)w(p_y)w(p_z)4\pi p^2 dp.$$

Отсюда будем иметь для $w(p)$ такую формулу:

$$w(p)dp = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} e^{-p^2/(2m\theta)} 4\pi p^2 dp.$$

Среднее значение обратного импульса тогда определится так:

$$\overline{\left(\frac{1}{p}\right)} = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} 4\pi \int_0^\infty p e^{-p^2/(2m\theta)} dp = \sqrt{\frac{2}{\pi m\theta}}.$$

Таким образом, для средней длины волны де Бройля окончательно имеем:

$$\bar{\lambda} = h \sqrt{\frac{2}{\pi m\theta}}.$$

Теперь условие классичности запишется так:

$$h \sqrt{\frac{2}{\pi m\theta}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

Если пренебречь численным коэффициентом, то это условие эквивалентно следующему:

$$\theta \gg \theta_0 = \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3},$$

где θ_0 - температура статистического вырождения по отношению к трансляционному движению.

Оценим температуры вырождения для типичных систем, встречающихся в физике конденсированного состояния:

- Электроны в металле: $m \sim 10^{-30}$ кг, $n = N/V \sim 10^{28} - 10^{29} \text{ м}^{-3} \Rightarrow T_0 = \theta_0/k_B \sim 10^4 - 10^5$ К. Таким образом, электроны в металле даже при комнатной температуре ($T \approx 300$ К) являются существенно вырожденной системой и для ее описания необходимо считаться с квантовыми эффектами
- Электроны (или дырки) в полупроводнике. В этом случае концентрация носителей заряда (электронов или дырок) существенно зависит от температуры, но типичные значения оказываются минимум на 3-4 порядка меньше, чем в металле. В итоге, для большинства полупроводников $T_0 \sim 1 - 100$ К, так что при комнатной температуре для них оправдано применение классической статистики

- атомы или ионы в кристаллической решетке. В этом случае $m \sim 1.67A \times 10^{-27}$ кг, $n \sim 10^{29} \text{ м}^{-3}$ (A - число нуклонов в ядре атома или иона) и мы имеем $T_0 \sim 10/A$. Даже для самых легких атомов водорода и гелия температуры вырождения попадают в область температур порядка нескольких кельвин, то есть, учитывать квантовые эффекты при рассмотрении движений атомов и ионов в кристалле нужно только при достаточно низких температурах

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Принцип Паули**
- **III начало термодинамики**
- **Квазиклассический предел распределения Гиббса**
- **Нулевые колебания в гелии**
- **Термодинамика Ферми-газа**
- **Термодинамика Бозе-газа**

1.2 Принцип неопределенности в ограниченной системе

Принцип неопределенности Гейзенберга говорит нам о том, что среднеквадратичные отклонения координаты и импульса нерелятивистской квантовой частицы в одномерном пространстве связаны следующим неравенством:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2,$$

независимо от состояния, в котором находится частица. Если мы выберем систему отсчета так, что $\langle p_x \rangle = 0$, то $(\Delta p_x)^2 = \langle p_x^2 \rangle$ и мы имеем такое ограничение на минимальное среднее значение кинетической энергии системы:

$$\langle \varepsilon_K \rangle = \frac{\langle p_x^2 \rangle}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8m(\Delta x)^2}.$$

Если частица находится в ограниченной области пространства длиной L , то дисперсия ее координаты $\langle \Delta x^2 \rangle$ при равномерном распределении будет равна следующей величине:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} x^2 dx = \frac{L^2}{12}.$$

Следовательно, мы можем записать такое неравенство:

$$\langle \epsilon_K \rangle \gtrsim \frac{3\hbar^2}{2mL^2}$$

Если перейти в трехмерное пространство, то для дисперсии смещения $(\Delta r)^2$ частицы от начала координат мы будем иметь $(\Delta r)^2 = 3(\Delta x)^2 = 3(\Delta y)^2 = 3(\Delta z)^2$ (для простоты считаем систему изотропной). Для средней кинетической энергии мы можем записать:

$$\langle \epsilon_K \rangle = \frac{\langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle}{2m} \geq \frac{9\hbar^2}{8m(\Delta r)^2}.$$

Если частица заключена в шарике объема $V = 4\pi R^3/3$ и равномерно "размазана" по нему, то для дисперсии смещения будем иметь:

$$(\Delta r)^2 = \langle r^2 \rangle = \int_0^R p(r)r^2 dr, \quad p(r) = \frac{3r^2}{R^3},$$

где $p(r)$ - плотность вероятности обнаружить частицу на расстоянии r от начала координат. После интегрирования мы получим:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{5}R^2,$$

а для средней кинетической энергии получим такую оценку:

$$\langle \epsilon_K \rangle \geq \frac{15\hbar^2}{8m} \left(\frac{4\pi}{3V} \right)^{2/3} \approx 4.87 \frac{\hbar^2}{mV^{2/3}}.$$

Если считать, что вместо сферической ямы частица находится в кубическом "ящике", то оценка изменится не существенно:

$$\langle \epsilon_K \rangle \gtrsim \frac{9\hbar^2}{2mV^{2/3}} = 4.5 \frac{\hbar^2}{mV^{2/3}}.$$

Эта оценка справедлива для нерелятивистских частиц. Для закона дисперсии $\epsilon_K = cr$ формула поменяется:

$$\langle \epsilon_K \rangle \gtrsim \frac{3\hbar c}{V^{1/3}}$$

Это используется здесь:

- Содержание
- Принцип Паули
- Метод размерностей в конденсированных средах
- Оценка атомного размера
- Нулевые колебания в гелии

1.3 Принцип Паули

Если квантовая система состоит из одинаковых частиц, то всевозможные их перестановки не должны приводить ни к каким наблюдаемым следствиям. Это означает, что волновые функции системы тождественных частиц должны удовлетворять принципу симметрии относительно перестановок координат любой пары частиц. Рассмотрим, как проявляется такая симметрия на примере системы из двух частиц.

Пусть система находится в чистом состоянии, которое описывается волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2)$, где σ - спин частицы. Если мы переставим частицы местами, то получим систему с волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}_2\sigma_2, \mathbf{r}_1\sigma_1)$. Так как частицы тождественны, то эти две волновые функции должны описывать одно и то же состояние, а значит могут отличаться лишь фазовым множителем:

$$\Psi(\mathbf{r}_2\sigma_2, \mathbf{r}_1\sigma_1) = e^{i\alpha}\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2).$$

Если мы выполним перестановку повторно, то получим следующее:

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = e^{2i\alpha}\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) \Rightarrow e^{2i\alpha} = 1 \Rightarrow e^{i\alpha} = \pm 1.$$

Это рассуждение легко обобщить на систему из произвольного числа тождественных частиц. Исходя из релятивистской квантовой теории В. Паули показал, что условие $\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$ должно выполняться для частиц с полуцелым спином, фермионов, а условие $\Psi(1, 2) = \Psi(2, 1)$ - для частиц с целым спином, бозонов.

Из этих соотношений непосредственно следует *принцип запрета Паули*: в системе тождественных фермионов одно и то же одночастичное состояние может

занимать не более одной частицы. Этот принцип имеет важные последствия для оценки **минимальной кинетической энергии** фермионных систем. Действительно, рассмотрим для простоты систему невзаимодействующих фермионов в кубическом "ящике" с размером L (подобно тому, как это делалось [здесь](#)). Для каждой отдельной частицы компоненты импульса по осям должны быть подчинены условию:

$$p_i = \frac{\pi n_i \hbar}{L}, \quad n_i \in \{\mathbb{N}, 0\}.$$

Мы берем только положительные значения p_i , так как для стоячих волн волновые функции с положительным и отрицательным импульсом описывают одно и то же состояние. Каждое такое одночастичное состояние можно изобразить точкой в пространстве импульсов, а все такие точки образуют кубическую решетку с объемом "элементарной ячейки":

$$\Delta p = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{(\pi \hbar)^3}{L^3} = \frac{(\pi \hbar)^3}{V}.$$

Так как одну такую "ячейку" согласно принципу Паули может занимать только два фермиона - один со спином "вверх" и один со спином "вниз" (т.к. это разные состояния), то в системе из N частиц будут заполнены все одночастичные состояния вплоть до состояний с импульсом p_0 , который определится из условия:

$$\frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi p_0^3}{3} = \frac{N}{2} \Delta p = \frac{N(\pi \hbar)^3}{2V} \Rightarrow p_0 = \hbar \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} (3\pi^2)^{1/3}.$$

Этот импульс принято называть *импульсом Ферми* и обозначать p_F . В нерелятивистском случае ему соответствует *энергия Ферми*:

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} (3\pi^2)^{2/3}.$$

Найдем теперь среднюю кинетическую энергию рассматриваемой системы в расчете на одну частицу:

$$\langle \varepsilon_K \rangle = \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} \cdot \frac{4\pi p^2 dp}{(4/3)\pi p_F^3} = \frac{3}{5} E_F \simeq 2.87 \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

Таким образом, для фермионной системы минимальная кинетическая энергия в $N^{2/3}$ раз превышает оценку, полученную на основе **принципа неопределенности Гейзенберга**

Заметим, что данная оценка относится, по сути, к системе, находящейся при

нулевой температуре (т.е. в основном состоянии). По мере повышения температуры функция распределения фермионов по одночастичным состояниям будет размываться и при температурах $\theta \gg \langle \epsilon_K \rangle$ квантовые эффекты перестанут быть существенными. Это прекрасно согласуется с оценкой **температуры вырождения** статистической системы по отношению к трансляционному движению, хотя последняя получена из совершенно иных соображений!

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Метод размерностей в конденсированных средах**
- **Идеальные квантовые газы**
- **Термодинамика Бозе-газа**

1.4 Дискретность уровней энергии

Рассмотрим для простоты частицу, которая может свободно перемещаться в "ящике" в виде куба со стороной L . В силу того, что на границах ящика волновая функция должна обратиться в ноль, компоненты импульса частицы должны быть подчинены условиям стоячих волн:

$$p_i = \frac{\pi \hbar n_i}{L}, \quad i = x, y, z.$$

Отсюда следует, что энергия частицы может изменяться лишь дискретными порциями $\delta \mathcal{E}$, величина которых определяется так:

$$\delta \mathcal{E} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{mV^{2/3}}.$$

Если частица ограничена областью другой формы, то, естественно, численный коэффициент в формуле для $\delta \mathcal{E}$ изменится, но свойство дискретности спектра и оценка расстояния между уровнями энергиями сохранятся:

$$\delta \mathcal{E} = \eta \frac{\hbar^2}{mV^{2/3}},$$

где η - численный коэффициент порядка единицы. Это свойство дискретности энергии финитной квантовой системы иногда называют также *принципом Шредингера*. Он обеспечивает стабильность квантовых систем в том смысле, что воздействие с

частотой ω и характерной энергией $E = \hbar\omega$ не может изменить состояние квантовой системы, если

$$\omega < \frac{\hbar}{mV^{2/3}}.$$

Заметим, что отсюда следует вывод о повышении стабильности квантовых систем по мере уменьшения их размеров. Так, например, атомы оказываются чрезвычайно устойчивыми к внешним воздействиям системами.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Принцип Паули**
- **Метод размерностей в конденсированных средах**

1.5 Метод размерностей в конденсированных средах

При анализе различных характеристик конденсированных систем одной из отправных точек часто являются оценки на основе **метода размерностей**. Для того, чтобы применить его к многочастичным системам заметим, что **кинетическая энергия** системы электронов зависит от двух величин - массы электрона m_e и постоянной Планка \hbar . В то же время, кулоновские силы, которые уравнивают кинетическую энергию электронов, пропорциональны заряду электрона e . Из этих трех величин легко сконструировать три величины с размерностью времени, массы и длины:

$$M : m_e, L : \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = a_B, T : \frac{\hbar^3}{e^4 m_e} = \tau_0,$$

где $a_B = 0.529 \text{ \AA}$ - боровский радиус, $\tau_0 = 2.419 \times 10^{-17} \text{ с}$ - атомная постоянная времени. Полученная таким образом система единиц называется *атомной системой единиц*. Часто, тем не менее, удобно сохранить в формулах \hbar как основную масштабную единицу. Для того, чтобы это сделать, полезно следующее соотношение: $\tau_0 = a_B^2 m_e / \hbar$.

Далее, свойства многочастичной системы могут зависеть также еще и от следующих величин: атомного номера Z_i атомов, составляющих систему, температуры θ (в энергетических единицах), давления P , скорости звука c и др. Для каждой величины X мы можем найти комбинацию X_0 основных атомных единиц с такой

же размерностью, поэтому основную формулу размерности можно записать в таком виде:

$$\bar{X} \equiv \frac{X}{X_0} = f_X \left(Z_i, \frac{m_{\alpha i}(Z_i)}{m_e}, \frac{\theta}{\theta_0}, \frac{P}{P_0}, \frac{c}{v_0}, \dots \right),$$

где θ_0, P_0, v_0 - атомные единицы энергии, давления и скорости, соответственно. Для них можно записать такие выражения:

$$\theta_0 = \frac{\hbar^2}{a_B^2 m_e} = 2Ry \approx 27.2 \text{ эВ} = 315775 \text{ К},$$

$$P_0 = \frac{\hbar^2}{m_e a_B^5} = 2.942 \times 10^8 \text{ бар},$$

$$v_0 = \frac{\hbar}{m_e a_B} = \frac{c}{137} = 2187.69 \text{ км/с}$$

Записанная выше формула размерности, наряду с четырьмя основными принципами - "минимума энергии", принципа неопределенности, принципа Паули и принципа Шредингера позволяет легко произвести оценки большого количества параметров конденсированных систем, которые весьма любопытно соотносятся с их экспериментальными значениями.

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Оценка атомного размера](#)
- [Взаимодействие ван дер Ваальса](#)

1.6 Оценка атомного размера

Используя принцип минимума энергии, оценим размер простейшего атома - атома водорода. На основе принципа неопределенности, среднюю кинетическую энергию электрона можно оценить так:

$$\langle \varepsilon_K \rangle = \frac{9}{8} \eta_2 \frac{\hbar^2}{m_e \Delta r^2},$$

где Δr^2 - дисперсия расстояния от электрона до протона, а η_2 - некоторая численная постоянная. Оценка средней потенциальной энергии взаимодействия электрона с протоном дается кулоновской формулой:

$$\langle \varepsilon_P \rangle = \eta_1 \frac{e^2}{\Delta r},$$

где η_1 - также численная постоянная. Общая средняя энергия электрона запишется так:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{9\eta_2}{8} \frac{\hbar^2}{m_2 \Delta r^2} - \eta_1 \frac{e^2}{\Delta r}.$$

Кинетической энергией протона мы пренебрегли, т.к. в силу закона сохранения импульса его скорость в m_e/m_p раз меньше, а значит, во столько же раз меньше и его кинетическая энергия. Условие минимума энергии по параметру Δr дает следующее:

$$\frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial \Delta r} = 0 \Rightarrow \Delta r = \frac{9\eta_2}{4\eta_1} a_B.$$

Детальное рассмотрение на основе модели атома Бора (либо честного решения уравнения Шредингера для электрона в центральном поле) дает для величин η_1 и η_2 следующие значения: $\eta_1 = \sqrt{3}$, $\eta_2 = 4/3$, так что в итоге мы получаем:

$$\begin{aligned} \Delta r &= \sqrt{3} a_B, \\ \langle \varepsilon_K \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m_e a_B^2} = -\langle \varepsilon \rangle = 13.6 \text{ эВ}, \\ \langle \varepsilon_P \rangle &= -\frac{\hbar^2}{m_e a_B^2} = 2\langle \varepsilon \rangle = 27.2 \text{ эВ}. \end{aligned}$$

Таким образом, a_B - не просто **атомная единица длины**, но величина, которая реально соответствует характерному размеру атома. Следует отметить, что для атомов других химических элементов эта оценка также дает адекватный размер - для большинства атомов верно следующее:

$$R_a = \bar{R}_a a_B, \quad 1 \lesssim \bar{R}_a \lesssim 5.$$

Это используется здесь:

- **Содержание**

2 Приложения (к лекции 1)

2.1 Метод размерностей

Общий алгоритм метода размерностей состоит в следующем:

- Подбираем возможные величины A_1, \dots, A_n , от которых может зависеть интересующая нас физическая величина X
- Если $n \leq 3$, то, как правило, существует единственная комбинация вида $A_1^{\mu_1} A_2^{\mu_2} A_3^{\mu_3}$ с размерностью X . В таком случае искомая формула представляется в виде $X = \eta A_1^{\mu_1} A_2^{\mu_2} A_3^{\mu_3}$, где η - числовая константа
- Если $n > 3$, то мы выбираем среди величин A три такие величины A_1, A_2, A_3 , которые могут задавать масштабы единиц длины, массы и времени
- Составляем из величин A_1, A_2, A_3 комбинацию с размерностью X : $X_0 \equiv A_1^{v_1} A_2^{v_2} A_3^{v_3}$
- Составляем из величин A_1, A_2, A_3 комбинации $A_1^{\zeta_1 m} A_2^{\zeta_2 m} A_3^{\zeta_3 m} \equiv A_{m0}$ с размерностями A_4, A_5, \dots, A_n и определяем безразмерные величины A_m/A_{m0}
- Выражаем величину X следующей формулой:

$$X = X_0 f \left(\frac{A_4}{A_{40}}, \frac{A_5}{A_{50}}, \dots \right),$$

где функция f не может быть определена методом размерностей.

Источник: [EP] Ch. 5, p. 33

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Метод размерностей в конденсированных средах](#)

3 К лекции 2

3.1 Корреляционные функции - определения

Здесь будут рассматриваться классические статистические системы с парным центральным взаимодействием между частицами. Для них плотность вероятности нахождения вблизи точки (\mathbf{q}, \mathbf{p}) фазового пространства дается [распределением](#)

Гиббса, которое распадается на координатную и импульсную части. Импульсная часть находится точно (распределение Максвелла), а координатная приводит к N -частичной плотности функции распределения (считаем, что внешних полей нет):

$$w_N(\mathbf{q})d\mathbf{q} = \frac{1}{Q} \exp \left\{ -\frac{H_1(q, p)}{\theta} \right\} \frac{d\mathbf{q}}{V^N},$$

$$\mathbf{q} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N),$$

где $H_1(q, p)$ - часть гамильтониана, ответственная за взаимодействие, Q - конфигурационный интеграл:

$$Q = \frac{1}{V^N} \int_{(V)} d\mathbf{q} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{i < j} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\}.$$

При помощи N -частичной плотности можно ввести более практически полезные функции - одно-, двух-, трех- и т.д. - *частичные функции распределения*:

$$F_1(\mathbf{r}_1) = V \int_{(V)} w_N(\mathbf{q}) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N,$$

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V^2 \int_{(V)} w_N(\mathbf{q}) d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N,$$

$$F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) = V^s \int_{(V)} w_N(\mathbf{q}) d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_N.$$

В силу нормировки N -частичной функции плотности на единицу, определенные выше частичные функции распределения также оказываются нормированными и связанными друг с другом:

$$\frac{1}{V^s} \int_{(V)} F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_s = 1,$$

$$F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) = \frac{1}{V} \int_{(V)} F_{s+1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{s+1}) d\mathbf{r}_{s+1}.$$

Для системы без взаимодействия мы должны иметь $Q = 1$, $w_N = 1/V^N$, откуда следует, что для всех s будет выполнено следующее:

$$F_s = 1.$$

Для неидеальной системы это будет уже не так, но если мы рассматриваем однородные системы, то справедлив принцип *ослабления корреляций*:

$$F_{s_1+s_2}(\mathbf{q}_{s_1}, \mathbf{q}_{s_2})|_{|\mathbf{q}_{s_1}-\mathbf{q}_{s_2}|\rightarrow\infty} \rightarrow F_{s_1}(\mathbf{q}_{s_1})F_{s_2}(\mathbf{q}_{s_2}).$$

Во многих случаях можно ввести понятие о *радиусе корреляции* R_c , как о характерном расстоянии на котором разность $F_{s_1+s_2} - F_{s_1}F_{s_2}$ можно считать равной нулю. Это соответствует тому, что удаленные части **термодинамической системы** не должны "чувствовать" друг друга.

Для неоднородных систем этот принцип может и не выполняться - пример кристалла. Но тут не все так просто - энергия кристалла вырождена по отношению к произвольным трансляциям. По этой причине при усреднении мы получаем такую же однородную плотность, как и для жидкостей. Принципиальный метод расчета корреляционных функций в этом случае дает *метод квазисредних* Боголюбова, но аналитических результатов он получить не позволяет - только уравнения для численного счета.

Пространственная однородность системы накладывает дополнительные ограничения:

$$F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) = F_s(\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}, \dots, \mathbf{r}_s + \mathbf{a}),$$

где \mathbf{a} - произвольный вектор. Это, в частности, приводит к таким следствиям:

$$F_1(\mathbf{r}_1) = F_1(0) = 1, F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|),$$

$$F_2(R)|_{R\rightarrow\infty} \rightarrow 1, R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|.$$

Важность корреляционных функций состоит в том, что их можно **связать** с основными термодинамическими характеристиками системы и рассчитывать приближенно, тем самым обходя прямое вычисление конфигурационного интеграла, которое является весьма трудоемким даже в простых случаях.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Корреляционные функции и термодинамика**

3.2 Корреляционные функции и термодинамика

Два важнейших типа динамических величин, описывающих многочастичную систему такие:

- величины аддитивного типа:

$$\mathcal{A}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leq i \leq N} A(\mathbf{r}_i),$$

- величины бинарного типа:

$$\mathcal{B}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} B(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j).$$

Можно сконструировать и другие, но ограничимся пока этими двумя. Эти величины тесно связаны с **частичными функциями распределения** системы. Для среднего значения аддитивной величины мы можем написать:

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{A}} &= \sum_{1 \leq i \leq N} \int A(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \int w_N(\mathbf{q}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{i-1} d\mathbf{r}_{i+1} \dots d\mathbf{r}_N = \\ &= \sum_{1 \leq i \leq N} \int A(\mathbf{r}_i) \frac{1}{V} F_1(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i = \frac{1}{v} \int A(\mathbf{r}) F_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad v = \frac{V}{N}. \end{aligned}$$

Аналогичным способом для бинарной величины мы получим такой результат:

$$\overline{\mathcal{B}} = \frac{N(N-1)}{2V^2} \iint_{(V)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

В статистическом пределе последняя формула принимает вид:

$$\overline{\mathcal{B}} = \frac{1}{2v^2} \iint_{(V)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

В качестве примера рассмотрим внутреннюю энергию статистической системы:

$$\mathcal{E} = \overline{H_0(p)} + \overline{H_1(q)} = \frac{3}{2}N\theta + \overline{\sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \varepsilon = \frac{\mathcal{E}}{N} = \frac{3}{2}\theta + \frac{1}{2v} \int_0^{\infty} \Phi(R)F_2(R)4\pi R^2 dR.$$

Так как на маленьких расстояниях для молекул должно быть $\Phi(R)|_{R \rightarrow 0} \rightarrow \infty$, то функция $F_2(R)$ должна на малых расстояниях достаточно быстро стремиться к нулю. На больших расстояниях, напротив, $F_2(R)|_{R \rightarrow \infty} \rightarrow 1$ и для сходимости интеграла $\Phi(R)$ должна убывать быстрее, чем $1/R^3$. В реальности взаимодействие молекул на больших расстояниях имеет характер **вандерваальсова** притяжения, для которого $\Phi(R) \sim -1/R^6$.

Знание двухчастичной корреляционной функции также позволяет определить и **уравнение состояния** неидеальной системы. Приведем соответствующее выражение без детального вывода:

$$\frac{pv}{\theta} = 1 - \frac{2\pi}{3\theta v} \int_0^{\infty} R^3 \Phi'(R) F_2(R) dR.$$

Отметим, что $\Phi(R)$ и $F_2(R)$, вообще говоря, являются также функциями удельного объема и температуры (пример - электронный газ с экранированным взаимодействием), поэтому записанные выше выражения не так просты, как может показаться на первый взгляд. Для примера, рассмотрим "нулевое" приближение теории слабонеидеальных газов, в котором корреляционная функция $F_2(R)$ берется в виде бoльцмановской экспоненты:

$$F_2(R) = e^{-\Phi(R)/\theta}.$$

Такое приближение соответствует учету в парной корреляционной функции взаимодействия только двух частиц, как бы без учета воздействия всей остальной системы. В этом случае интеграл в формуле для давления можно преобразовать таким образом:

$$\begin{aligned}
I &= \int_0^{\infty} R^3 \Phi'(R) e^{-\Phi(R)/\theta} dR = -\theta \int_0^{\infty} R^3 d(e^{-\Phi(R)/\theta} - 1) = \\
&= -\theta R^3 (e^{-\Phi(R)/\theta} - 1) \Big|_0^{\infty} + 3\theta \int_0^{\infty} (e^{-\Phi(R)/\theta} - 1) R^2 dR.
\end{aligned}$$

Первая подстановка в полученном выражении дает ноль, так что мы можем записать:

$$I = 3\theta \int_0^{\infty} (e^{-\Phi(R)/\theta} - 1) R^2 dR$$

В итоге уравнение состояния запишется так:

$$\frac{pV}{\theta} = 1 - \frac{2\pi}{v} \int_0^{\infty} (e^{-\Phi(R)/\theta} - 1) R^2 dR.$$

Если, опять же, рассмотреть самое грубое приближение вида:

$$\Phi(R) = \infty, R < d_0, \Phi(R) = -U(R), U(R) > 0, R \geq d_0,$$

то мы можем разбить интегрирование по R на два интервала: $[0, d_0)$ и $[d_0, \infty)$ и получить уравнение состояния (после преобразований) в такой форме:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = \theta \frac{v + b}{v^2},$$

где величины a и b определяются следующим образом:

$$b = 2\pi d_0^3/3, \quad a = 2\pi \int_{d_0}^{\infty} U(R) R^2 dR.$$

При получении формулы для a мы учли, что все наши приближения справедливы только для слабого взаимодействия, для которого $e^{U(R)/\theta} - 1 \approx U(R)/\theta$. Если дополнительно учесть разреженность газа, т.е., что $b \ll v$, то уравнение состояния приводится к виду классического уравнения ван дер Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \theta.$$

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Корреляционные функции - определения](#)
- [Корреляционные функции и дисперсия плотности](#)

3.3 Корреляционные функции и дисперсия плотности

Корреляционные функции позволяют определить дисперсию плотности числа частиц в равновесной системе.

Для начала, рассмотрим вопрос о дисперсии аддитивной динамической величины:

$$\mathcal{A}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leq i \leq N} A(\mathbf{r}_i).$$

Дисперсия, по определению, находится следующим образом:

$$\overline{(\Delta \mathcal{A})^2} = \overline{(\mathcal{A} - \bar{A})^2} = \overline{\mathcal{A}^2} - (\bar{A})^2.$$

Для величины \mathcal{A}^2 можно записать такое выражение:

$$\mathcal{A}^2 = \sum_i \sum_j A(\mathbf{r}_i) A(\mathbf{r}_j) = \sum_i A^2(\mathbf{r}_i) + 2 \sum_{i < j} A(\mathbf{r}_i) A(\mathbf{r}_j).$$

То есть, квадрат аддитивной величины выражается суммой аддитивного и бинарного слагаемого. Теперь мы можем воспользоваться формулами, полученными [здесь](#) и найти выражение для среднего квадрата:

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{A}^2} &= \frac{1}{V} \int_{(V)} \mathcal{A}^2(\mathbf{r}) F_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ &+ \frac{1}{V^2} \iint_{(V)} \mathcal{A}(\mathbf{r}_1) \mathcal{A}(\mathbf{r}_2) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned}$$

Далее, уже не составит труда вычислить дисперсию.

Теперь рассмотрим однородную равновесную систему типа газа, которая характеризуется параметрами (θ, V, N) . Внутри объема V выделим область, имеющую макроскопический объем V_0 . Введем в рассмотрение такую функцию:

$$f(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \mathbf{r} \in V_0, \\ 0, & \mathbf{r} \notin V_0 \end{cases}$$

С использованием этой функции, точное число частиц в объеме V_0 дается такой формулой:

$$N_0 = \sum_i f(\mathbf{r}_i),$$

то есть, является величиной аддитивного типа. Если воспользоваться теперь общими формулами, полученными выше, то для дисперсии числа частиц мы получим:

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta N_0)^2} &= \frac{1}{v} \int_{(V_0)} d\mathbf{r} + \frac{1}{v^2} \iint_{(V_0)} F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \\ &- \left(\frac{1}{v} \int_{(V_0)} d\mathbf{r} \right)^2 = \frac{V_0}{v} + \frac{1}{v^2} \iint_{(V_0)} (F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - 1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned}$$

Переходя к переменной $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ и интегрируя по \mathbf{r}_2 , мы получим:

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta N_0)^2} &= \frac{V_0}{v} \left(1 + \frac{1}{v} \right) \int (F_2(R) - 1) d\mathbf{R} = \\ &= \frac{V_0}{v} \left(1 + \frac{1}{v} \int_0^\infty (F_2(R) - 1) 4\pi R^2 dR \right). \end{aligned}$$

Если мы положим $V_0 = 1 \text{ см}^3$, то получим выражение для дисперсии плотности числа частиц.

Можно подойти к задаче и немного с другой стороны: рассмотрим "оператор" плотности числа частиц в системе:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{1 \leq i \leq N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i).$$

Этот оператор сам по себе представляет аддитивную динамическую переменную, а потому по полученным выше формулам для среднего квадрата аддитивной величины мы можем записать:

$$\overline{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)} = \frac{1}{v} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \frac{1}{v^2} F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|).$$

Если ввести в рассмотрение отклонение плотности от ее среднего значения $\Delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - \bar{n}$ и учесть, что $\bar{n} = 1/v$, то мы можем записать:

$$\overline{\Delta n(\mathbf{r}_1)\Delta n(\mathbf{r}_2)} = \frac{1}{v}\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \frac{1}{v^2} (F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - 1).$$

Теперь число частиц в объеме V_0 можно записать так:

$$N_0 = \int_{(V_0)} n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad \Delta N_0 = \int_{(V_0)} \Delta n(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$

Тогда для дисперсии будем иметь:

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta N_0)^2} &= \iint_{(V_0)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \overline{\Delta n(\mathbf{r}_1)\Delta n(\mathbf{r}_2)} = \\ &= V_0 \cdot \frac{1}{v} \left(1 + \frac{1}{v} \int (F_2(R) - 1)d\mathbf{R} \right), \end{aligned}$$

что совпадает с полученной ранее формулой.

Можно также связать дисперсию числа частиц с фурье - компонентами распределения плотности. Действительно:

$$\begin{aligned} n_{\mathbf{k}} &= \int_{(V)} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \sum_{1 \leq i \leq N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}, \\ n(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int n_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{k}. \end{aligned}$$

Отклонение плотности будет определяться так:

$$\Delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - \bar{n} = \frac{1}{V} \sum_{(\mathbf{k} \neq 0)} n_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

Учитывая, что $n_{\mathbf{k}}^* = n_{-\mathbf{k}}$, мы имеем:

$$\begin{aligned} \overline{|n_{\mathbf{k}}|^2} &= \iint_{(V)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \overline{\Delta n(\mathbf{r}_1)\Delta n(\mathbf{r}_2)} = \\ &= N \left(1 + \frac{1}{v} \int d\mathbf{R} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} (F_2(R) - 1) \right). \end{aligned}$$

Обратное соотношение получится при помощи обратного преобразования Фурье:

$$F_2(R) - 1 = v \cdot \frac{1}{V} \sum_{(k \neq 0)} e^{ikR} \left(\frac{|n_k|^2}{N} - 1 \right) =$$

$$= \frac{v}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{ikR} \left(\frac{|n_k|^2}{N} - 1 \right) dk.$$

Величину $S_k = |n_k|^2/N$ называют *структурным фактором* системы. Можно показать, что дифференциальное **сечение рассеяния** различных частиц на статистической системе напрямую связано с величиной структурного фактора:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE} \propto S_k,$$

что является основой для экспериментального определения корреляционных функций конденсированных систем.

Формулу для дисперсии числа частиц в объеме V_0 с использованием этого результата можно переписать так:

$$\overline{(\Delta N_0)^2} = \overline{N_0} \left(\overline{\frac{|n_k|^2}{N}} \right)_{k \rightarrow 0},$$

где $\overline{N_0} = V_0/v$. Заметим, что в этой формуле стоит не значение $|n_k|^2$ при нулевом импульсе, равное $n_0^2 = (N/V)^2$, а его предел при $k \rightarrow 0$.

Источник: [КТЗ], Гл. 1, & 2, стр. 22; Задачи к Гл. 1, Задачи 24-25, стр. 65

Это используется здесь:

- **Содержание**

3.4 Биномиальное распределение и теория флуктуаций

Распределение Бернулли

Пусть вероятность совершения некоторого события при однократном эксперименте равна p . Если мы производим независимо друг от друга N экспериментов, то вероятность того, что интересующее нас событие наступит n раз дается формулой Бернулли:

$$w_n(N) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}.$$

С использованием свойств бинома Ньютона можно показать, что:

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n w_n(N) = N p \sum_{m=0}^{N-1} w_m(N-1) = N p,$$

$$\overline{n^2} = \overline{n(n-1)} + \bar{n} =$$

$$N(N-1)p^2 \sum_{m=0}^{N-2} w_m(N-2) + N p = N p(1-p) + N^2 p^2,$$

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{n^2} - (\bar{n})^2 = N p(1-p).$$

Если какое-то число, стоящее под знаком факториала велико, то его можно заменить на асимптотическую оценку по формуле Стирлинга:

$$K! \sim \sqrt{2\pi K} \left(\frac{K}{e}\right)^K.$$

Возможны следующие случаи:

- **Случай Пуассона:** $N \gg 1, \bar{n} = N p = \text{const.}$ В этом случае распределение Бернулли переходит в следующее:

$$w_n(N) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}} = \frac{(N p)^n}{n!} e^{-N p}.$$

Это распределение называют *распределением Пуассона*.

- **Случай Лапласа:** $N \gg 1, n \gg 1, N \gg n.$ В этом случае приходим к распределению Гаусса:

$$w_n(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta n)^2}} \exp \left\{ -\frac{(n - \bar{n})^2}{2(\Delta n)^2} \right\} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi N p(1-p)}} \exp \left\{ -\frac{(n - N p)^2}{2N p(1-p)} \right\}.$$

Простая задача

Пусть у нас есть пространственно однородный классический газ из N частиц, заключенный в объеме V . Найдем относительную и абсолютную флуктуацию числа частиц в некоторой части сосуда с объемом V_1 .

Рассмотрим функцию $f(\mathbf{r}_i) \equiv f_i$, которая определяется так:

$$f(\mathbf{r}_i) = \begin{cases} 1, & \mathbf{r}_i \in V_1, \\ 0, & \mathbf{r}_i \notin V_1. \end{cases}$$

Тогда число частиц в объеме V_1 можно выразить так:

$$N_1 = \sum_i f_i.$$

Так как f_i явным образом от i не зависит, то для средних значений мы можем записать:

$$\overline{N_1} = \sum_{1 \leq i \leq N} \overline{f_i} = N \overline{f_i}.$$

Для пространственно однородной системы мы должны иметь $\overline{N_1} = nV_1$, где $n = N/V$. Поэтому мы заключаем, что $\overline{f_i} = V_1/V$. Если частицы не коррелированы друг с другом, то $\overline{f_i f_j} = \overline{f_i} \overline{f_j}$, $i \neq j$. Кроме того, очевидно, что $\overline{f_i^2} = \overline{f_i}$. Теперь мы готовы вычислить дисперсию и относительную флуктуацию числа частиц в объеме V_1 :

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta N_1)^2} &= \overline{N_1^2} - \overline{N_1}^2 = \\ &= N \overline{f_i^2} + \sum_{i \neq j} \overline{f_i f_j} - N \overline{f_i}^2 - \sum_{i \neq j} \overline{f_i} \overline{f_j} = \\ &= N \frac{V_1}{V} \left(1 - \frac{V_1}{V} \right), \\ \delta_{N_1} &= \frac{\sqrt{\overline{(\Delta N_1)^2}}}{\overline{N_1}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\left(\frac{V}{V_1} - 1 \right)}. \end{aligned}$$

Если положить $V_1 = 1$, то мы получим формулы для флуктуации плотности числа частиц в системе:

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta n)^2} &= \frac{1}{v} \left(1 - \frac{1}{V} \right) \cong \frac{1}{v}, \\ \delta_n &= \sqrt{v} \left(1 - \frac{1}{V} \right)^{1/2} \cong \sqrt{v}. \end{aligned}$$

Определим теперь вероятность обнаружить N_1 частиц в объеме V_1 . Так как частицы не коррелированы, то вероятность p попасть в область V_1 для одной частицы равна V_1/V . Для N_1 частиц вероятность определится рассмотренным выше распределением Бернулли. В предельном случае $V \rightarrow \infty$, $N/V = n = \text{const}$ можно положить $1 - p \approx 1$ и мы приходим к распределению Гаусса:

$$w_{N_1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{N}_1}} \exp \left\{ -\frac{(N_1 - \overline{N}_1)^2}{2\overline{N}_1} \right\}, \quad \overline{(\Delta N_1)^2} = \overline{N}_1 = nV_1.$$

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Флуктуации магнитных моментов**

3.5 Флуктуации магнитных моментов

Рассмотрим N невзаимодействующих частиц со спином $1/2$, обладающих магнитным моментом $\beta = e\hbar/(2mc)$. Определим распределение вероятности того, что система имеет намагниченность $M = (N_+ - N_-)\beta$, где N_+ и N_- - числа спинов, которые смотрят "вверх" и "вниз", соответственно.

Пусть система помещена во внешнее магнитное поле H . Обозначим $h = \beta H/\theta$. Тогда, в соответствии с распределением Больцмана, мы можем написать:

$$p_+ \equiv p = \frac{e^h}{2 \operatorname{ch} h}, \quad p_- = 1 - p = \frac{e^{-h}}{2 \operatorname{ch} h}.$$

Если $h = 0$, то, очевидно, $p_+ = p_- = 1/2$.

Распределение вероятности для числа N_+ магнитных моментов, которые смотрят "вверх" (по полю) дается **распределением Бернулли**:

$$\begin{aligned} w_{N_+} &= \frac{N!}{N_+! (N - N_+)!} p^{N_+} (1 - p)^{N - N_+} = \\ &= \frac{N!}{N_+! (N - N_+)!} \cdot \frac{e^{h(2N_+ - N)}}{(2 \operatorname{ch} h)^N}, \quad \overline{N_+} = Np, \\ \overline{(\Delta N_+)^2} &= Np(1 - p). \end{aligned}$$

Так как общий магнитный момент системы $M = \beta(2N_+ - N)$ выражается через N_+ , то мы легко получим распределение по M при помощи замены:

$$N_+ = \frac{N}{2} + \frac{M}{2\beta}$$

в предыдущих формулах. Знание распределения вероятности для момента позволяет нам найти его среднее значение и дисперсию:

$$\overline{M} = \beta N(2p - 1) = \beta N \operatorname{th} \frac{\beta H}{\theta},$$

$$\overline{(\Delta M)^2} = 4\beta^2 N p(1 - p) = \frac{\beta^2 N}{\operatorname{ch}^2 \frac{\beta H}{\theta}}.$$

При нулевом поле $h = 0$ распределения и средние будут такими:

$$w(N_+) = \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N, \quad \overline{N_+} = \frac{1}{2}N,$$

$$\overline{(\Delta N_+)^2} = \frac{1}{4}N, \quad \overline{M} = 0, \quad \overline{(\Delta M)^2} = \beta^2 N,$$

$$w(M) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta^2 N}} \exp\left\{-\frac{M^2}{2N\beta^2}\right\}.$$

Это используется здесь:

- **Содержание**

4 Приложения (к лекции 2)

4.1 Аксиомы термодинамики

Термодинамика применима не всегда, а только к термодинамическим системам. Для них должны быть выполнены следующие **аксиомы**:

Макроскопический принцип:

Термодинамическая система должна быть макроскопической, то есть число составляющих систему частиц должно измеряться в масштабах числа Авогадро:

$$N \sim N_A = 6.022045 \times 10^{23}$$

Существование равновесия (нулевое начало термодинамики):

Для каждой термодинамической системы существует состояние термодинамического равновесия, которого она при фиксированных внешних условиях с течением времени самопроизвольно достигает. В равновесии макроскопические параметры системы не меняются и отсутствуют макроскопические потоки любого типа (энергии, вещества и т.п.).

Свойства равновесного состояния:

- Состояние равновесия является *подвижным* - микроскопические параметры не фиксированы и могут флуктуировать около своих средних значений

- Состояние равновесия *транзитивно*: если равновесная система 1, находясь поочередно в тепловом контакте с равновесными системами 2 и 3, не меняет своего состояния, то тепловой контакт систем 2 и 3 также не нарушит их равновесных состояний.

Пусть система характеризуется набором параметров (a_1, \dots, a_n) . В равновесии все эти параметры связаны друг с другом, так что можно считать, что между ними есть функциональная связь вида:

$$\Phi(a_1, \dots, a_n) = 0.$$

Для системы типа газа в качестве параметров можно выбрать давление p и объем V . Тогда при контакте систем 1 и 2 мы будем иметь:

$$\Phi_{1+2}(p_1, V_1; p_2, V_2) = 0.$$

Аналогично будет и при контактах 2+3 и 1+3:

$$\Phi_{2+3}(p_2, V_2; p_3, V_3) = 0$$

$$\Phi_{1+3}(p_1, V_1; p_3, V_3) = 0.$$

Это возможно только тогда, когда функция Φ_{i+j} выглядит следующим образом:

$$\Phi_{i+j}(p_i, V_i; p_j, V_j) = \varphi_i(p_i, V_i) - \varphi_j(p_j, V_j),$$

причем в равновесии мы будем иметь:

$$\varphi_1(p_1, V_1) = \dots = \varphi_i(p_i, V_i) = \theta.$$

Величину θ можно принять за меру *температуры*. Соотношение $\varphi(p, V) = \theta$ называется *уравнением состояния* данной системы.

Аксиома аддитивности:

Все величины, описывающие термодинамические свойства статистических систем должны принадлежать к одному из двух классов аддитивности: (1) при делении системы на части $F = F_1 + F_2$, (2) при делении на части $f = f_1 = f_2$.

Величины типа (1) называются аддитивными, а величины типа (2) - неаддитивными. Если зафиксировать состояние системы типа газа при помощи параметров θ, V, N , то величины разных классов должны зависеть от них так:

- аддитивные: $F(\theta, V, N) = N f(\theta, v)$, где $v = V/N$ - удельный объем, а f -

неаддитивная величина

- неаддитивные: $f(\theta, V, N) = f(\theta, v)$. **Важно:** f зависит от объема и числа частиц, но только через их отношение.

Для обеспечения аддитивности прибегают к *статистической предельной процедуре*:

- все выражения, получаемые в теории подвергаются формальному предельному переходу $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ **при условии** $v = V/N = \text{const}$
- в качестве гарантированной удерживается только главная по N асимптотика:

$$\lim F(\theta, V, N)|_{v=\text{const}}^{N \rightarrow \infty} = N f(\theta, v)(1 + O(N^{-1/3})) \stackrel{as}{=} N f(\theta, v)$$

$$\lim f(\theta, V, N)|_{v=\text{const}}^{N \rightarrow \infty} = f(\theta, v)(1 + O(N^{-1/3})) \stackrel{as}{=} f(\theta, v).$$

При этом сразу выпадают поверхностные эффекты. Для их учета нужно удерживать для аддитивных величин не только слагаемые порядка N , но и порядка $N^{2/3}$. Соблюдение принципа аддитивности возможно только в системах с конечным радиусом взаимодействия между частицами, т.к. иначе энергия взаимодействия между частями макроскопической системы не будет являться поверхностным эффектом.

Начала термодинамики:

По отношению к термодинамическим системам справедливы *I, II и III* начала термодинамики.

Важно: последнее утверждение носит характер именно *постулата* и не выводится из других указанных выше аксиом!

Источник: [КТ1], Гл. 1, & 1, стр. 17.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Температура вырождения**
- **Корреляционные функции - определения**
- **Задание термодинамической системы**
- **Квазиклассический предел распределения Гиббса**

4.2 Задание термодинамической системы

Для того, чтобы применять к системе математическую "машинку" термодинамики нужно выбрать способ ее описания и задать ее реакцию на механическое (электрическое и т.п.) и тепловое воздействия.

Способы описания

Выбрать способ описания значит выбрать конкретный набор термодинамических параметров, которые будут характеризовать состояние системы. Есть четыре основных способа (здесь и далее $\theta = k_B T$):

- **(А) адиабатический**, параметры системы: (V, a, N, \mathcal{E}) , где $a = \{a_i\}$ - внешние поля, $N = \{N_i\}$ - числа частиц каждого из сортов (если система многокомпонентная), \mathcal{E} - энергия системы
- **(Т) система в термостате**, параметры: (θ, V, a, N)
- **(N) система с воображаемыми стенками**, параметры: (θ, V, a, μ) , где $\mu = \{\mu_i\}$ - **химический потенциал**
- **(Р) система под поршнем**, параметры: (θ, p, a, N) , где p - давление

Так как в термодинамике всегда предполагается **статистическая предельная процедура**, то выбор способа описания на свойства термодинамической системы не влияет.

"Механическая" реакция

Задание реакции системы на "механические" воздействия сводится к заданию формулы для ее *работы*, то есть энергии, передаваемой системой окружающим телам при изменении ее макроскопических параметров. Если, например, мы выбрали для описания системы Т-параметры: (θ, x, N) , где $x = (V, a) = (x_1, \dots, x_k)$, то формулу для работы можно задать в дифференциальном виде:

$$\delta W = X dx = \sum_{i=1}^k X_i dx_i,$$

где X_i - термодинамические "силы". То есть, если нам известны величины $X_i = X_i(x_1, \dots, x_k, \theta, N)$, $i = 1, \dots, k$, то "механическую" часть реакции можно считать

известной. Соотношения для X_i называют *уравнениями состояния* термодинамической системы. Для пространственно однородной системы типа газа уравнение состояния только одно:

$$p = p(\theta, V, N) = p(\theta, v)$$

Тепловая реакция

Предположим, что система адиабатически изолирована. Тогда ее работа и изменение внутренней энергии связаны так:

$$\delta W = -d\mathcal{E}.$$

Если же мы выберем T-параметры, то будет иначе:

$$\delta W + d\mathcal{E} = \delta Q \neq 0,$$

где δQ - количество тепла, полученное системой. Это количество тепла можно связать с изменением температуры системы при помощи *теплоемкости*:

$$\delta Q = C d\theta.$$

Теплоемкость, однако, имеет смысл только если задан процесс, посредством которого система нагревается или охлаждается. Естественней всего зафиксировать величины $x = (V, a)$ и N . При этом получается теплоемкость "при постоянном объеме":

$$C_{VaN} = \left(\frac{\delta Q}{d\theta} \right)_{VaN} = C_{VaN}(\theta, V, a, N) = N c_{VaN}(\theta, v, a).$$

Записанное выше выражение называется *калорическим уравнением состояния*.

Задание уравнения состояния и калорического уравнения состояния полностью характеризует систему с точки зрения термодинамики, т.е. позволяет вычислить любую другую ее термодинамическую характеристику.

Источник: [КТ1], Гл. 1, & 1, стр. 27.

Это используется здесь:

- [Содержание](#)

- Корреляционные функции и термодинамика
- I начало термодинамики
- II начало термодинамики
- Расчет всего из I и II начал термодинамики
- Аксиомы статистической механики
- Идеальные квантовые газы
- Термодинамика Ферми-газа
- Процесс Джоуля-Томсона

4.3 I начало термодинамики

Первое начало термодинамики - закон сохранения энергии. Словесная историческая его формулировка такая: вечный двигатель первого рода невозможен. *Вечный двигатель первого рода* - устройство, которое воспроизводит в некотором процессе свое первоначальное состояние и совершает полезную работу без дополнительных затрат энергии. Математически это означает, что внутренняя энергия системы \mathcal{E} есть однозначная функция ее состояния, т.е. ее изменение между состояниями 1 и 2 не зависит от пути перехода. Поэтому для изменений внутренней энергии используют символ d , а не δ , как для величин, функциями состояния не являющимися.

Для дифференциального процесса математическая формулировка первого начала выглядит так:

$$d\mathcal{E} = \delta Q - \delta W + \mu dN, \quad (1)$$

где μ - химический потенциал системы. Для многокомпонентной системы последнее слагаемое нужно понимать так:

$$\mu dN = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$$

Химический потенциал - изменение внутренней энергии системы, которое происходит при добавлении в нее одной частицы таким образом, что при этом не совершается работа и не сообщается тепла:

$$\mu = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \right)_{\delta W=0, \delta Q=0}.$$

Может показаться, что μ это просто удельная энергия $\varepsilon = \mathcal{E}/N$, но это не так. Действительно, так как $d\mathcal{E}$ согласно (1) есть сумма трех независимых слагаемых, то сама \mathcal{E} должна быть функцией трех аддитивных параметров: N , V и некоторой третьей величины S (физ. смысл которой пока не ясен, но на самом деле это **энтропия**), которая определяет величину δQ следующим образом:

$$\delta Q = \vartheta(S, V, N) dS.$$

Здесь для простоты мы считаем другие параметры $a = 0$. Тогда для энергии мы можем записать такое выражение:

$$\mathcal{E} = N\varepsilon(s, v), \quad s = S/N, \quad v = V/N.$$

Для химического потенциала мы теперь будем иметь следующее:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\partial}{\partial N} \mathcal{E}(S, V, N) |_{\delta W=0, \delta Q=0} = \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial N} \left[N\varepsilon \left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N} \right) \right] \right)_{V, S} = \\ &= \varepsilon - s \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial s} \right)_v - v \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_s \neq \varepsilon. \end{aligned}$$

Если выбрать для описания системы **T-параметры** (по-прежнему для простоты считая $a = 0$), то в этих переменных для $d\mathcal{E}$ мы можем записать:

$$d\mathcal{E}(\theta, V, N) = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{VN} d\theta + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta N} dV + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \right)_{\theta V} dN.$$

В таком случае соотношение (1) примет вид:

$$\begin{aligned} \delta Q &= \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{VN} d\theta + \left[p + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta N} \right] dV + \\ &+ \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \right)_{\theta V} - \mu \right] dN. \end{aligned}$$

Если ТД система **задана**, то $p(\theta, v)$ во втором слагаемом нам известно. Если рассмотреть процесс для которого $V = \text{const}$, $N = \text{const}$, то для него будем иметь:

$$(\delta Q)_{VN} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{VN} d\theta \Rightarrow \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} \right)_{VN} = C_{VN}.$$

Последняя величина нам также известна через калорическое уравнение состояния.

Всех остальных параметров мы найти не можем, поэтому рассчитать тепловые эффекты различных процессов при помощи одного только первого начала, вообще говоря, не получится. В том исключительном случае, когда $V = \text{const}$, $N = \text{const}$ расчет тепловых эффектов в **замкнутой** системе возможен на основе уравнения теплового баланса:

$$\Delta Q_i = C_i \Delta \theta_i = N_i c_i \Delta \theta$$

$$\sum_i \Delta Q_i = 0,$$

где ΔQ_i - количество тепла, полученное каждой из частей замкнутой системы. Если в системе есть фазовые переходы и химические превращения, то полную формулу для ΔQ_i нужно писать так:

$$\Delta Q_i = C_i \Delta \theta + q_i \Delta N_i' + \lambda_i \Delta N_i'',$$

где q_i - скрытая теплота фазового перехода в расчете на частицу, $\Delta N_i'$ - количество вещества, претерпевшее фазовый переход, λ_i - (удельная) теплотворная способность реакции, $\Delta N_i''$ - количество прореагировавших частиц и т.п.

Источник: [КТ1], Гл.1, & sect 4, стр. 40

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Аксиомы термодинамики](#)
- [Задание термодинамической системы](#)
- [II начало термодинамики](#)
- [Расчет всего из I и II начал термодинамики](#)
- [Уравнение политропы](#)
- [Условия равновесия и устойчивости ТД систем](#)
- [Процесс Джоуля-Томсона](#)

4.4 II начало термодинамики

Формулировка Клаузиуса (1865):

Для любой (квази)равновесной термодинамической системы существует однозначная функция термодинамического состояния $S = S(\theta, x, N)$, называемая энтропией, такая, что для ее полного дифференциала верно следующее:

$$dS = \frac{\delta Q}{\theta}.$$

Иначе это можно сформулировать так: дифференциальное выражение **первого начала термодинамики** всегда имеет интегрирующий множитель, равный обратной температуре.

Так как δQ - аддитивная величина, то и S - аддитивная величина (**a -параметры** опускаем для краткости):

$$S(\theta, V, N) = N s(\theta, v).$$

При помощи энтропии, тепловой эффект ΔQ конечного процесса $1 \rightarrow 2$ можно найти как интеграл:

$$\Delta Q = \int_1^2 \theta dS.$$

Существование энтропии имеет важные математические последствия. Действительно, с использованием выражения для δQ , полученного из **первого начала**, мы можем написать:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{VN} d\theta + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\theta V} dN = \\ &= \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta}\right)_{VN} d\theta + \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} + p \right] dV + \\ &+ \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N}\right)_{\theta V} - \mu \right] dN. \end{aligned}$$

Отсюда получаются такие соотношения:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{VN} &= \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta}\right)_{VN}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\theta N} &= \frac{1}{\theta} \left[p + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} \right]. \end{aligned}$$

Если первое из них продифференцировать по V , а второе - по θ , то мы будем иметь:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S(\theta, V, N)}{\partial \theta} \right) &= \frac{1}{\theta} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial V \partial \theta}, \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial S(\theta, V, N)}{\partial V} \right) &= -\frac{1}{\theta^2} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta N} + p \right] + \\ &+ \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \theta \partial V} \right) + \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{VN}.\end{aligned}$$

В то же время, для смешанных вторых производных должно быть верно следующее:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial \theta} &= \frac{\partial^2 S}{\partial \theta \partial V}, \\ \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial V \partial \theta} &= \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \theta \partial V}.\end{aligned}$$

Отсюда выводим такое заключение:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_{\theta N} + p = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{VN}. \quad (2)$$

Если восстановить a - переменные, то можно написать в более общем виде:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a} \right)_{\theta VN} + A = \theta \left(\frac{\partial A}{\partial \theta} \right)_{VaN}, \quad A = A(\theta, V, a, N). \quad (3)$$

Из равенства смешанных вторых производных внутренней энергии также следуют такие условия согласования **уравнений состояния** термодинамической системы и ее калорического уравнения состояния:

$$\frac{\partial C_{VaN}}{\partial V} = \theta \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2} \right)_{VaN}, \quad \frac{\partial C_{VaN}}{\partial a} = \theta \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \theta^2} \right)_{VaN}. \quad (4)$$

Полученные соотношения (2) - (4) замыкают математический аппарат макроскопической термодинамики в том смысле, что позволяют на основе уравнений состояния **рассчитать** все макроскопические характеристики термодинамической системы.

II начало для неравновесных процессов

Приведенная выше формулировка II начала подразумевает, что переход между дифференциально близкими состояниями системы происходит *квазистатически*, т.е. таким образом, что все промежуточные состояния являются практически равновесными. Если же мы имеем дело с неравновесными процессами, то ее необходимо

скорректировать следующим образом:

Для всякого неквазистатического процесса, происходящего в термодинамической системе верно следующее неравенство:

$$dS > \frac{\delta Q'}{\theta},$$

где $\delta Q'$ - количество тепла, поглощенного системой при неравновесном переходе из одного состояния в близлежащее другое, такое, что $dS = S_2 - S_1$.

Выражение, включающее в себя обе части II начала можно записать следующим образом:

$$\theta dS \geq \delta Q' = d\mathcal{E} + \delta W',$$

где равенство имеет место только для квазистатического процесса.

Если система адиабатически изолирована и не производит работы, то $\delta Q' = \delta W = 0$ и мы будем иметь для любого неравновесного процесса:

$$dS > 0.$$

Это означает, что при фиксированных **А-параметрах** (\mathcal{E}, V, a, N) равновесному состоянию будет соответствовать максимальное значение энтропии. Неравенство $dS > 0$ при этом определит критерии **устойчивости** этого равновесного состояния.

Источник: [КТ1], Гл.1, & 4, стр. 43.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Аксиомы термодинамики**
- **I начало термодинамики**
- **III начало термодинамики**
- **Расчет всего из I и II начал термодинамики**
- **Условия равновесия и устойчивости ТД систем**
- **Необратимое адиабатическое расширение**
- **Адиабатическое размагничивание**

4.5 III начало термодинамики

Формулировка Планка (1910): При стремлении температуры к нулю *энтропия* термодинамической системы также стремится к нулю:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} S(\theta, V, a, N) = 0$$

Это *граничное* условие позволяет однозначно определить энтропийную константу $S_0 = N s_0$, которая возникла *здесь*.

Важным следствием III начала является вопрос о температурной зависимости калорических величин в области низких температур. Рассмотрим выражение для теплоемкости при постоянном объеме (a -параметры по традиции не учитываем для краткости):

$$c_{VN} = \theta \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_v = \theta \frac{\partial s(\theta, v)}{\partial v}.$$

Проинтегрируем его по температуре от 0 до θ с учетом граничного условия $s(\theta, v)|_{\theta=0} = 0$:

$$s(\theta, v) = \int_0^\theta \frac{c_{VN}(\theta', v)}{\theta'} d\theta'.$$

Предположим, что в области $\theta \approx 0$ выражение для теплоемкости имеет вид:

$$c_{VN}(\theta, v) = \alpha(v) + a\beta(v)\theta^a + \dots,$$

где $a > 0$ (не обязательно целое). Тогда для энтропии получим:

$$s(\theta, v) = \alpha \ln \theta' \Big|_{\theta'=0}^{\theta'= \theta} + \beta \theta^a + \dots$$

Так как при конечных температурах энтропия должна быть конечной однозначной функцией состояния ТД системы, то мы обязательно должны иметь $\alpha(v) = 0$. Таким образом, в области низких температур должно быть так:

$$\begin{aligned} s(\theta, v) &= \beta(v)\theta^a + \dots, \\ c_{VN}(\theta, v) &= a\beta(v)\theta^a + \dots \end{aligned}$$

с обязательными условиями $a > 0$, $\beta(v) > 0$. Также интересна зависимость энергии от энтропии при низких температурах. Для энергии можем записать следующее:

$$\varepsilon(\theta, \nu) - \varepsilon_0(\nu) = \int_0^\theta c_{VN}(\theta') d\theta' = \frac{a}{a+1} \beta(\nu) \theta^{a+1} + \dots$$

Из этого соотношения можно выразить температуру через энергию и подставить в полученную выше формулу для энтропии. Тогда получим:

$$s(\varepsilon, \nu) = \beta^{1/(a+1)} \left(\frac{a+1}{a} \right)^{a/(a+1)} \times \\ \times (\varepsilon - \varepsilon_0)^{a/(a+1)} \sim \left(\frac{\mathcal{E} - E_0}{N} \right)^k, \quad k = \frac{a}{a+1},$$

где E_0 - энергия основного состояния системы.

Для идеального газа мы имеем следующие уравнения состояния:

$$p\nu = \theta, \quad c_{VN} = \text{const.}$$

Очевидно, что второе из них несовместимо с III началом термодинамики, так что, неизбежно, оно не может быть справедливо во всем диапазоне температур. При низких температурах любой газ становится **вырожденным** ниже определенной *температуры вырождения* T_0 и его теплоемкость стремится к нулю по закону, который зависит от природы составляющих его частиц. Этот закон устанавливается на основе квантовой статистики. Для **бозе-частиц** будет один ответ ($a = 3/2$), а для **ферми-частиц** - другой ($a = 1$).

Другим принципиальным следствием III начала является теорема о **недостижимости абсолютного нуля** температур (нулевой изотермы).

Источник: [КТ1], Гл. 1, & 4, стр. 47, 60.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Аксиомы термодинамики**
- **Расчет всего из I и II начал термодинамики**

4.6 Расчет всего из I и II начал термодинамики

Рассмотрим систему типа газа, для которой "механические" переменные сводятся просто к объему: $x = V$. Пусть она задана своими **уравнениями состояния**:

$$p = p(\theta, v), \quad c_{VN}(\theta, v) = \frac{1}{N} C_{VN}(\theta, V, N),$$

где $\theta = k_B T$. Тогда на основе **I** и **II** начал термодинамики для ее удельной внутренней энергии имеем такую систему:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right)_v = c_{VN}(\theta, v), \\ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_\theta = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v - p. \end{cases}$$

Эта система определяет удельную энергию с точностью до постоянной:

$$\varepsilon = \varepsilon(\theta, v) + \varepsilon_0,$$

а всю внутреннюю энергию - с точностью до аддитивной добавки:

$$\mathcal{E} = N\varepsilon(\theta, v) + N\varepsilon_0.$$

Наличие этой аддитивной добавки - общезначимое свойство энергии зависит от выбора начала отсчета и ее выбор решается на основе договоренности. Обычно нас интересуют либо *изменения* энергии $\Delta \mathcal{E}$, либо ее производные, так что вопрос наличия добавки не особенно важен.

Для удельной энтропии мы имеем похожую систему:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_v = \frac{1}{\theta} c_{VN}(\theta, v), \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_\theta = \frac{1}{\theta} \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_\theta + p \right] = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v. \end{cases}$$

Эта система также определяет энтропию с точностью до аддитивной добавки:

$$S = Ns(\theta, v) + Ns_0,$$

$$s = s(\theta, v) + s_0.$$

Абсолютная величина этой добавки, в отличие от энергии, имеет значение (!) и определяется только на основе **III** начала термодинамики.

Далее легко найти и химический потенциал. Мы можем использовать для него выражение, полученное **здесь**:

$$\mu = \varepsilon - s \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial s} \right)_v - v \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_s.$$

Если в дифференциальном выражении первого начала термодинамики положить $N = \text{const}$ и разделить обе его части почленно на N , то для удельной энергии будем иметь:

$$d\varepsilon = \theta ds - pdv \Rightarrow \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial s}\right)_v = \theta, \quad \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_s = -p.$$

Для химического потенциала в итоге получаем следующую формулу:

$$\mu = \varepsilon - \theta s + pv.$$

Можно также рассчитать теплоемкость любого процесса. Пусть он задан некоторой линией k на поверхности термодинамических состояний, допустимых уравнением состояния $p = p(\theta, v)$. Тогда теплоемкость c_k определится из следующей цепочки равенств:

$$\begin{aligned} c_k &= \frac{1}{N} \left(\frac{\delta Q}{\delta \theta}\right)_k = \theta \left(\frac{\partial s(\theta, v)}{\partial \theta}\right)_k = \\ &= \theta \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_v + \theta \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_k. \end{aligned}$$

Так как производные удельной энтропии выражаются через уравнения состояния (см. выше), то мы можем переписать последнее выражение так:

$$c_k = c_{VN}(\theta, v) + \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_k.$$

Если k - изобарический процесс с $p = \text{const}$, то мы приходим к такой формуле:

$$c_{pN} - c_{VN} = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v^2 / \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta,$$

где в последнем соотношении учтено, что:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p = -1.$$

И, наконец, мы можем рассчитывать тепловые эффекты любых процессов. Для этого запишем **дифференциальное выражение** I начала:

$$\begin{aligned} \delta Q &= d\mathcal{E} + pdV - \mu dN = \\ &= C_{VN}d\theta + \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V}\right)_{\theta N} + p\right]dV + \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N}\right)_{\theta V} - \mu\right]dN. \end{aligned}$$

С использованием **математического следствия** II начала эту формулу можно переписать так:

$$\delta Q = \theta dS = C_{VN} d\theta + \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{VN} dV - \theta \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta} \right)_{VN} dN.$$

Если снова вспомнить и про a - переменные, то в правой части последней формулы также появятся слагаемые вида $\theta(\partial A/\partial \theta)_{VaN} da$. Если система многокомпонентная, то последнее слагаемое нужно заменить на $-\sum_i \theta(\partial \mu_i/\partial \theta)_{VaN} dN_i$.

Источник: [КТ1], Гл.1., & 4, стр. 45.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **II начало термодинамики**
- **III начало термодинамики**
- **Модуль всестороннего сжатия**

4.7 Аксиомы статистической механики

Общий подход к расчету термодинамических характеристик системы в статистической механике состоит в следующем:

- выбираем тот или иной **набор** термодинамических параметров
- задаем вероятность обнаружить систему в *микросостоянии*, отвечающем конкретным значениям параметров выбранного набора
- рассчитываем *статистическую сумму*
- на основе статистической суммы рассчитываем тот или иной термодинамический потенциал в его *канонических переменных*

Ниже выписаны формулы для конкретных наборов параметров (способов фиксации состояния статистической системы).

Набор (\mathcal{E}, V, N) - микроканоническое распределение Гиббса

- $w_n(\mathcal{E}, V, N) = \frac{1}{\Gamma} \Delta(\mathcal{E} - E_n(N))$ - вероятность обнаружить систему с энергией \mathcal{E} в микроскопическом состоянии, описываемом собственной функцией ψ_n N - частичного оператора Гамильтона:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n.$$

- *Статистический вес:* $\Gamma(\mathcal{E}, V, N) = \sum_n \Delta(\mathcal{E} - E_n(N))$
- Δ -функция определяется следующим образом:

$$\Delta(\mathcal{E} - E_n) = \begin{cases} 1, & |\mathcal{E} - E_n| < \delta\mathcal{E}, \\ 0, & |\mathcal{E} - E_n| > \delta\mathcal{E}, \end{cases}$$

где $\Delta E_n \ll \delta\mathcal{E} \ll d\mathcal{E}$.

- Статистический вес, $\Gamma(\mathcal{E}, V, N)$, позволяет найти энтропию по формуле:

$$S(\mathcal{E}, V, N) = \ln \Gamma(\mathcal{E}, V, N).$$

- Далее работает термодинамика

Микроканоническое распределение - "мать" всех остальных распределений. Если его постулировать (*эргодическая гипотеза*), то все остальные можно из него вывести автоматически.

Набор (θ, V, N) - каноническое распределение Гиббса

- $w_n(\theta, V, N) = \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\frac{E_n}{\theta} \right\}$ - та же вероятность, что и выше, но при задании температуры вместо внутренней энергии
- $Z(\theta, V, N) = \sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n}{\theta} \right\} = \exp \left\{ -\frac{\mathcal{F}(\theta, V, N)}{\theta} \right\}$ - статистическая сумма, которая позволяет рассчитать свободную энергию
- Далее работает термодинамика

Это распределение самое удобное в плане используемых термодинамических параметров.

Набор (θ, V, μ) - большое каноническое распределение

- $w_{Nn}(\theta, V, \mu) = \frac{1}{\zeta} \exp \left\{ -\frac{E_n(N) - \mu N}{\theta} \right\}$ - вероятность обнаружить систему, заданную параметрами (θ, V, μ) в микроскопическом состоянии $N, n(N)$, определяемом решениями уравнения:

$$\hat{H}(N)\psi_n(N) = E_n(N)\psi_n(N).$$

- $\zeta(\theta, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n(N)} \exp \left\{ -\frac{E_n(N) - \mu N}{\theta} \right\} = \exp \left\{ -\frac{\Omega(\theta, V, \mu)}{\theta} \right\}$, где $\Omega = \mathcal{F} - \mu \mathcal{N}$, $\mathcal{N} = \bar{N} = -\partial\Omega/\partial\mu$.
- Далее работает термодинамика

В **(квази)классическом пределе** все приведенные соотношения несколько видоизменяются.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Квазиклассический предел распределения Гиббса**

4.8 Квазиклассический предел распределения Гиббса

По сравнению с **квантовыми вариантами** распределения вероятности заменяются на плотность вероятности обнаружить статистическую систему в области $dqdp$ вблизи состояния (q, p) , а микроскопические энергии теперь задаются непосредственно значениями (а не собственными значениями квантового оператора Гамильтона) гамильтониана $H(q, p)$ в том или ином состоянии (q, p) , где $q = (r_1, \dots, r_N)$, $p = (p_1, \dots, p_N)$

Каноническое распределение

- Плотность вероятности:

$$\begin{aligned} w_{qp}(\theta, x, N)dqdp &= \frac{\exp \left\{ -\frac{H(q,p)}{\theta} \right\} d\Gamma}{\left(\int \exp \left\{ -\frac{H(q,p)}{\theta} \right\} d\Gamma \right)} = \\ &= \exp \left\{ \frac{\mathcal{F} - H(q,p)}{\theta} \right\} \frac{d\Gamma}{N!}, \quad d\Gamma = \frac{\gamma^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} dqdp, \end{aligned}$$

где $\gamma = 2s + 1$, а s - спин частицы.

- Статистический интеграл (вместо статсуммы):

$$Z = \frac{1}{N!} \int \exp \left\{ -\frac{H(q, p)}{\theta} \right\} d\Gamma = \exp \left\{ -\frac{\mathcal{F}}{\theta} \right\}.$$

Большое каноническое распределение

- Плотность вероятности:

$$\begin{aligned} w_{Nqp}(\theta, x, \mu) &= \frac{1}{\zeta} \exp \left\{ -\frac{H(q, p) - \mu N}{\theta} \right\} \frac{d\Gamma}{N!} = \\ &= \exp \left\{ \frac{\Omega + \mu N - H(q, p)}{\theta} \right\} \frac{d\Gamma}{N!}. \end{aligned}$$

- Большая каноническая статсумма:

$$\begin{aligned} \zeta(\theta, x, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp \left\{ \frac{\mu N}{\theta} \right\} Z(\theta, x, N) = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\exp \left\{ \frac{\mu}{\theta} \right\} \right)^N \int \exp \left\{ -\frac{H(q, p)}{\theta} \right\} d\Gamma_N. \end{aligned}$$

- Условие нормировки вероятности:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int w_{Nqp}(\theta, x, \mu) dq dp = 1.$$

Распределение Максвелла-Больцмана и неидеальные системы

Для системы классических частиц гамильтониан $H(q, p)$ имеет вид:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_1, \\ H_0 &= \sum_{1 \leq i \leq N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i), \\ H_1 &= \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \end{aligned}$$

Каноническое распределение для идеального классического газа ($\Phi_{ij} = 0$) дается формулой распределения Максвелла-Больцмана:

$$w(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \prod_{i=1}^N w(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i),$$

$$w(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \cdot \frac{1}{\int \exp\{-U(\mathbf{r}_i)/\theta\} d\mathbf{r}_i} \times$$

$$\times \exp\left\{-\frac{p_i^2}{2m\theta} - \frac{U(\mathbf{r}_i)}{\theta}\right\}.$$

Само распределение Больцмана получается при интегрировании по импульсу:

$$w(\mathbf{r}) = \int w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{1}{\int \exp\{-U(\mathbf{r})/\theta\} d\mathbf{r}} \exp\left\{-\frac{U(\mathbf{r})}{\theta}\right\}.$$

Статистический интеграл в полном виде запишется так:

$$Z = \frac{1}{N!} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{(V)} d\mathbf{q} \prod_{i=1}^N \exp\left\{-\frac{p_i^2}{2m\theta}\right\} \times$$

$$\times \exp\left\{-\frac{U(\mathbf{r}_i)}{\theta}\right\} = \frac{1}{N!} \left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} V \right]^N \times$$

$$\times \left[\frac{1}{V} \int_{(V)} \exp\left\{-\frac{U(\mathbf{r})}{\theta}\right\} d\mathbf{r} \right]^N$$

Так как в **статистическом пределе** нас интересует главная асимптотика по числу частиц, то мы можем применить формулу Стирлинга:

$$N! \stackrel{as}{\approx} \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

и получить следующий результат:

$$Z = \left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} v e \frac{1}{V} \int_{(V)} \exp\left\{-\frac{U(\mathbf{r})}{\theta}\right\} d\mathbf{r} \right]^N.$$

Если система пространственно однородна, т.е. $U(\mathbf{r}) = 0$, то будем иметь такую формулу:

$$Z = Z_0 = \left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} ve \right]^N \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \mathcal{F}_0 = -\theta \ln Z_0 = -N\theta \ln \left[\frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} ve \right].$$

Отсюда легко получить хорошо известные формулы, описывающие термодинамику идеального классического газа:

$$s(\theta, v) = -\frac{1}{N} \frac{\partial \mathcal{F}_0}{\partial \theta} = \frac{3}{2} \ln \theta + \ln v + s_0,$$

$$p(\theta, v) = -\frac{1}{N} \frac{\partial \mathcal{F}_0}{\partial v} = \frac{\theta}{v} \Leftrightarrow pv = \theta,$$

$$\varepsilon(\theta, v) = \frac{1}{N} \theta^2 \frac{\partial \ln Z_0}{\partial \theta} = \frac{3}{2} \theta,$$

$$c_{VN}(\theta, v) = \frac{\partial \varepsilon(\theta, v)}{\partial \theta} = \frac{3}{2}.$$

Они справедливы только при температурах значительно выше **температуры вырождения** по отношению к трансляционному движению:

$$\theta \gg \theta_0 \simeq \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

Если мы рассмотрим неидеальную систему, для которой взаимодействующая часть гамильтониана H_1 отлична от нуля, то выражение для статистического интеграла станет таким (по-прежнему для простоты считаем $U(\mathbf{r}) = 0$):

$$Z = Z_0 Q, \quad Q = \frac{1}{V^N} \int_{(V)} d\mathbf{q} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{i < j} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\}.$$

Величина Q называется *конфигурационным интегралом* и считается приближенно только в очень немногих частных случаях.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Корреляционные функции - определения**
- **Аксиомы статистической механики**

4.9 Сечение рассеяния

Основные определения

Предположим, что на некоторую мишень налетает поток J_i частиц в единицу времени сквозь единицу площади (см. рисунок 1). Тогда число рассеянных в единицу времени частиц, летящих в конус с небольшим телесным углом $d\Omega$ и осью, направленной под полярным углом θ и азимутальным углом φ к направлению падающего потока, можно записать так:

$$dJ(\theta, \varphi) = J_i \sigma(\theta, \varphi) d\Omega,$$

где величина $\sigma(\theta, \varphi)$ называется *дифференциальным сечением рассеяния*.

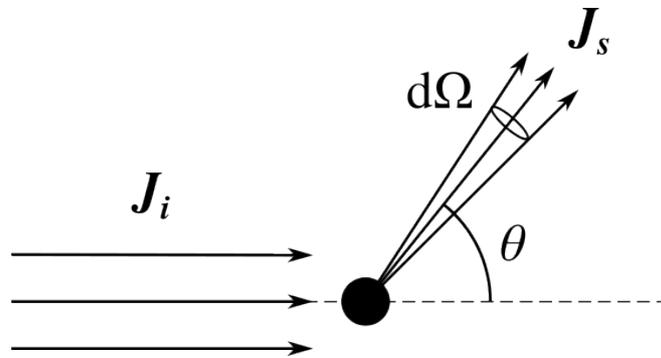


Рис. 1: Стандартная геометрия задачи рассеяния

Если мы поставим на оси (θ, φ) детектор площадью dS , расположенный на расстоянии r от мишени, то он будет виден из центра мишени под телесным углом $d\Omega_s = dS/r^2$. Поток частиц J_s (в единицу времени), который будет регистрировать такой детектор определится следующей формулой:

$$J_s = J_i \sigma(\theta, \varphi) \frac{1}{r^2} \Rightarrow \sigma(\theta, \varphi) = \frac{r^2 J_s}{J_i}.$$

Последнее соотношение очень удобно для экспериментального определения дифференциального сечения рассеяния. Если проинтегрировать $\sigma(\theta, \varphi)$ по всем направлениям, то мы получим *полное сечение рассеяния*:

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sigma(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta.$$

Переход в систему центра масс.

При практических расчетах удобнее рассматривать процесс рассеяния в системе центра масс (ЦМ) мишени и налетающих частиц. При этом и частицы и мишень оказываются в равноправном положении. Тем не менее, все экспериментальные данные получаются в лабораторной системе отсчета, где мишень до рассеяния покоится. По этой причине возникает задача связать соотношения, получаемые в лабораторной и ЦМ-системе. Далее мы получим эти соотношения в нерелятивистском пределе.

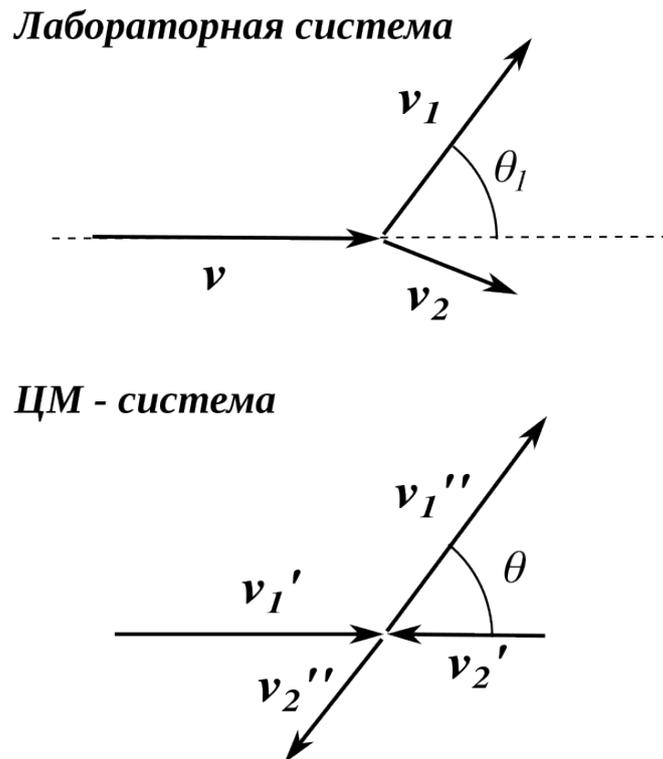


Рис. 2: Картина рассеяния в разных системах отсчета

Если до рассеяния налетающая частица с массой M_1 имела скорость v , то скорость центра масс будет такой:

$$V_c = \frac{M_1 v}{M_1 + M_2},$$

где M_2 - масса мишени. Для перехода в систему центра масс мы должны вычесть из всех скоростей величину V_c . В ЦМ-системе, таким образом, для скорости v_1' налетающей частицы и скорости v_2' мишени мы получим:

$$v_1' = \frac{M_2 v}{M_1 + M_2}, \quad v_2' = -\frac{M_1 v}{M_1 + M_2}.$$

Из геометрических соображений (см. рисунок 2) несложно получить следующие соотношения между скоростью v_1 и углом рассеяния θ_1 налетающей частицы **после** рассеяния в **лабораторной** системе, и аналогичными величинами v_1'' , θ в ЦМ-системе:

$$\begin{aligned}v_1 \cos \theta_1 &= v_1 \cos \theta + V_c, \\v_1 \sin \theta_1 &= v_1'' \sin \theta.\end{aligned}$$

Если поделить второе соотношения на первое, то мы получим:

$$\operatorname{tg} \theta_1 = \frac{\sin \theta}{\cos \theta + \beta}, \quad \beta = \frac{V_c}{v_1}$$

Если рассеяние упругое, то в системе центра масс скорости частиц после рассеяния по модулю не изменяются, поэтому:

$$v_1'' = v_1' = \frac{M_2 v}{M_1 + M_2} \Rightarrow \beta = \frac{M_1}{M_2}.$$

Если рассмотреть более общий случай рассеяния, когда механическая энергия не сохраняется, а массы частиц до и после столкновения могут различаться, то формула для β усложняется:

$$\begin{aligned}\beta &= \left[\frac{M_1 M_3 E}{M_2 M_4 (E + Q)} \right]^{1/2}, \\E &= \frac{M_1 M_2 v^2}{2(M_1 + M_2)},\end{aligned}$$

где E - суммарная кинетическая энергия частиц в ЦМ-системе, а Q - количество внутренней энергии, перешедшее в кинетическую после рассеяния.

В нерелятивистском пределе, который мы здесь рассматриваем, должен также выполняться закон сохранения массы:

$$M_1 + M_2 = M_3 + M_4,$$

где M_1 , M_2 - массы налетающей частицы и мишени до рассеяния, а M_3 , M_4 - после. Случаю упругого рассеяния отвечает $Q = 0$, $M_1 = M_3$, $M_2 = M_4$.

Так как число частиц, рассеянное в тот или иной телесный угол не должно изменяться при переходе в новую систему отсчета, то для дифференциального сечения рассеяния мы можем записать:

$$\sigma_1(\theta_1, \varphi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 = \sigma(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi,$$

где σ_1 - сечение в лабораторной системе, а σ - в ЦМ-системе. Очевидно, что $\varphi = \varphi_1$, поэтому с учетом кинематических соотношений, выписанных выше, мы будем иметь такую формулу, связывающую σ_1 и σ :

$$\sigma_1(\theta_1, \varphi_1) = \sigma(\theta, \varphi) \cdot \frac{(1 + \beta^2 + 2\beta \cos \theta)^{3/2}}{|1 + \beta \cos \theta|}.$$

Полное сечение рассеяния, очевидно, должно быть одинаковым в обеих системах отсчета.

Источник: [QMB], Ch. 16, & 16.1, p. 421

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Корреляционные функции и дисперсия плотности](#)

5 К лекции 3

5.1 Взаимодействие ван дер Ваальса

Это взаимодействие характерно для инертных молекул с заполненными электронными оболочками, его энергия имеет следующую зависимость от расстояния:

$$E = -\frac{C}{R^6}.$$

Объясним, откуда такое взаимодействие берется с точки зрения квантовой механики. Для этого рассмотрим два атома благородных газов, находящихся на большом расстоянии друг от друга. Пусть $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B$ - координаты этих атомов. Расстояние между ними обозначим как $R = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$. Будем рассматривать атомы как фиксированные и интересоваться только энергией электронной системы. Пусть каждый атом окружает Z электронов, координаты которых будем обозначать как $\mathbf{r}_i^{(A)}$ и $\mathbf{r}_i^{(B)}$. Мы можем говорить о принадлежности электронов тому или иному атому, если предположим, что характерный радиус электронных оболочек каждого и атомов много меньше расстояния между ними. В таких приближениях гамильтониан системы будет выглядеть так:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B + \mathcal{H}_{int}.$$

Гамильтонианы \mathcal{H}_A и \mathcal{H}_B содержат кинетическую энергию электронов соответствующего атома, их взаимодействие друг с другом и с ядром атома:

$$\mathcal{H}_A = - \sum_{i=1}^Z \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^{(A)} - \mathbf{r}_j^{(A)}|} - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i^{(A)} - \mathbf{R}_A|}.$$

Слагаемое \mathcal{H}_{int} отвечает за "перекрестное" взаимодействие электронов с ядром и электронами соседнего атома, а также за взаимодействие ядер друг с другом:

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{Z^2 e^2}{|\mathbf{R}|} - \sum_{i=1}^Z \left(\frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i^{(A)} - \mathbf{R}_B|} + \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i^{(B)} - \mathbf{R}_A|} \right) + \sum_{i,j=1}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^{(A)} - \mathbf{r}_j^{(B)}|}.$$

Если ввести обозначения $\tilde{\mathbf{r}}_i^{(A)} = \mathbf{r}_i^{(A)} - \mathbf{R}_A$, $\tilde{\mathbf{r}}_i^{(B)} = \mathbf{r}_i^{(B)} - \mathbf{R}_B$, то слагаемое \mathcal{H}_{int} переписется так:

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{Z^2 e^2}{|\mathbf{R}|} - \sum_{i=1}^Z \left(\frac{Ze^2}{|\tilde{\mathbf{r}}_i^{(A)} - \mathbf{R}|} + \frac{Ze^2}{|\tilde{\mathbf{r}}_i^{(B)} + \mathbf{R}|} \right) + \sum_{i,j=1}^Z \frac{e^2}{|\tilde{\mathbf{r}}_i^{(A)} - \tilde{\mathbf{r}}_j^{(B)} - \mathbf{R}|}.$$

Если считать, что $|\tilde{\mathbf{r}}_i^{(A,B)}| \ll R$, то можно использовать следующие разложения:

$$\frac{1}{|\mathbf{R} - \tilde{\mathbf{r}}_i^{(A)}|} = \frac{1}{R} - \sum_{\alpha} \tilde{r}_{i\alpha}^{(A)} \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} \frac{1}{R} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \tilde{r}_{i\alpha}^{(A)} \tilde{r}_{i\beta}^{(A)} \frac{\partial^2}{\partial R_{\alpha} \partial R_{\beta}} \frac{1}{R} + \dots$$

$$\frac{1}{|\mathbf{R} - (\tilde{\mathbf{r}}_i^{(A)} - \tilde{\mathbf{r}}_j^{(B)})|} = \frac{1}{R} - \sum_{\alpha} (\tilde{r}_{i\alpha}^{(A)} - \tilde{r}_{j\alpha}^{(B)}) \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} \frac{1}{R} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (\tilde{r}_{i\alpha}^{(A)} - \tilde{r}_{j\alpha}^{(B)}) (\tilde{r}_{i\beta}^{(A)} - \tilde{r}_{j\beta}^{(B)}) \frac{\partial^2}{\partial R_{\alpha} \partial R_{\beta}} \frac{1}{R} + \dots,$$

а также воспользоваться равенствами:

$$\frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} \frac{1}{R} = -\frac{n_{\alpha}}{R^2}, \quad \frac{\partial^2}{\partial R_{\alpha} \partial R_{\beta}} \frac{1}{R} = \frac{1}{R^3} [3n_{\alpha}n_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}],$$

где $n_{\alpha} = R_{\alpha}/R$. Подстановка этих разложений в выражение для \mathcal{H}_{int} дает:

$$\mathcal{H}_{int} = -\frac{e^2}{R^3} \sum_{ij} \left[3(\tilde{\mathbf{r}}_i^{(A)} \cdot \mathbf{n})(\tilde{\mathbf{r}}_j^{(B)} \cdot \mathbf{n}) - \tilde{\mathbf{r}}_i^{(A)} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_j^{(B)} \right].$$

Если ввести дипольные моменты атомов:

$$\mathbf{d}^{(A)} = -e \sum_{i=1}^Z \tilde{\mathbf{r}}_i^{(A)}, \quad \mathbf{d}^{(B)} = -e \sum_{i=1}^Z \tilde{\mathbf{r}}_i^{(B)},$$

то слагаемое со взаимодействием принимает вид:

$$\mathcal{H}_{int} = -\frac{1}{R^3} [3(\mathbf{d}^{(A)} \cdot \mathbf{n})(\mathbf{d}^{(B)} \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{d}^{(A)} \cdot \mathbf{d}^{(B)}].$$

Для атомов с завершёнными оболочками распределение зарядов симметрично и их средний дипольный момент равен нулю. Первая ненулевая поправка к энергии невзаимодействующей системы появляется только во втором порядке теории возмущений. Так как поправка второго порядка всегда отрицательна, то она отвечает притяжению между атомами. Величина этой поправки спадает с расстоянием как $1/R^6$ и ее масштаб задается индуцированными дипольными моментами атомов. Из оценки матричных элементов по теории возмущений можно получить такой результат:

$$E = -6 \frac{e^2}{R} \left(\frac{a_B}{R} \right)^5,$$

где a_B - **боровский радиус**. Так как в типичной ситуации $a_B \ll R$, то взаимодействие оказывается достаточно слабым. На фоне других взаимодействий его можно не учитывать, но для электрически нейтральных атомов и молекул без равновесного дипольного момента это единственное взаимодействие, которое может удерживать их вместе.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Корреляционные функции и термодинамика**
- **Типы связи в твердых телах**
- **Когезионная энергия молекулярных кристаллов**

5.2 Типы связи в твердых телах

Все твердые тела можно классифицировать по доминирующему типу **химической связи**, которым атомы соединены друг с другом. Соответственно этому, выделяют следующие типы (кристаллических) твердых тел:

- молекулярные кристаллы - **ван дер Ваальсовы связи**
- ионные кристаллы - ионная связь
- ковалентные кристаллы - ковалентные связи
- металлы - металлическая связь за счет делокализованных электронов

Важным параметром, характеризующим силу связи, является **когезионная энергия** - этот параметр показывает, на сколько энергия твердого тела ниже, чем энергия составляющих его изолированных атомов. Часто эту величину дают в виде электрон-вольт на одну молекулу или атом, но иногда и в виде килоджоулей на моль. Переводной коэффициент такой:

$$1 \frac{\text{эВ}}{\text{атом}} = 96.4853 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Точное вычисление этой величины, равно как и экспериментальное измерение, достаточно сложно, так что значения, которые приводятся в разных источниках могут сильно различаться друг с другом.

Для ионных кристаллов вместо когезионной энергии также используют энергию разделения - разность между энергией кристалла в расчете на одну молекулу и энергией изолированной молекулы.

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Когезионная энергия в ионных кристаллах](#)
- [Нулевые колебания в гелии](#)

5.3 Когезионная энергия молекулярных кристаллов

При рассмотрении энергии взаимодействия **ван дер Ваальса** считалось, что атомы находятся на большом расстоянии друг от друга и их электронные оболочки практически не пересекаются. Естественно, что при сближении атомов, электронные орбитали начнут отталкиваться друг от друга. Для учета этого отталкивания удобно использовать эмпирический потенциал типа 6–12 или потенциал *Леннарда-Джонса*:

$$U(r) = 4\alpha \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$

Параметры α и σ можно связать с *вириальными поправками* к энергии и уравнению состояния в газообразной фазе и, тем самым, определить их значения опытным путем. Их знание, в свою очередь, позволяет предсказать параметры твердой кристаллической фазы без дополнительных подгоночных параметров.

Для вычисления полной энергии молекулярного кристалла нужно сложить энергии взаимодействия для всех атомов:

$$\begin{aligned} E_0 &= \sum_{i \neq j} 4\alpha \left[\left(\frac{\sigma}{p_{ij}r_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{p_{ij}r_0} \right)^6 \right] = \\ &= \frac{1}{2} N 4\alpha \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right], \end{aligned}$$

где структурные коэффициенты A_{12} и A_6 определяются так:

$$A_n = \sum_j \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^n,$$

$p_{ij} = r_{ij}/r_0$, r_0 - расстояние между ближайшими соседями в решетке. Эти постоянные легко посчитать из-за быстрой сходимости рядов. Например, для гранецентрированных кубических решеток (12 ближайших соседей) $A_6 = 14.4539$, $A_{12} = 12.1319$, а для объемцентрированных (8 ближайших соседей) $A_6 = 12.2533$, $A_{12} = 9.1142$.

Равновесное расстояние между ближайшими соседями определяется из условия минимума энергии и описывается таким выражением:

$$r_e = \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \sigma.$$

Если подставить это значение в выражение для энергии и поделить на число атомов, то мы получим энергию в расчете на атом:

$$\epsilon_0 = -\frac{A_6^2}{2A_{12}} \alpha.$$

Оценки, полученные при помощи записанных выше выражений хорошо согласуются с экспериментальными данными. Зная энергию кристалла как функцию расстояния между соседними атомами можно также оценить и его модуль *объемного* (или **всестороннего**) сжатия:

$$B_0 = v \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial v^2} \right)_{v=v_e},$$

где v_e - равновесное значение удельного объема.

Для г.ц.к. решетки $v = r_0^3/\sqrt{2}$. Далее учтем, что верны следующие соотношения:

$$\frac{\partial}{\partial v} = \left(\frac{\partial r}{\partial v} \right) \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\sqrt{2}}{3r^2} \frac{\partial}{\partial r}, \quad \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial r} \right)_{r=r_e} = 0.$$

В результате для модуля всестороннего сжатия получим:

$$B_0 = \frac{\sqrt{2}}{9} r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial r} \right) = \frac{\sqrt{2}}{9r_e} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial r^2} \Big|_{r=r_e}.$$

После вычисления второй производной энергии по расстоянию между ближайши-

ми соседями и алгебраических преобразований приходим к такому результату:

$$B_0 = \frac{8\epsilon_0}{\sigma^3} \sqrt{\frac{A_6}{A_{12}}} \approx \frac{75\alpha}{\sigma^3}.$$

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Когезионная энергия в ионных кристаллах**
- **Нулевые колебания в гелии**

5.4 Когезионная энергия в ионных кристаллах

Подсчет **когезионной энергии** в ионном кристалле типа $M_{n_1}^{Z_1+} X_{n_2}^{Z_2-}$ сводится к расчету суммы следующего ряда:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|},$$

где eZ_i, eZ_j - заряды ионов, входящих в состав решетки, $\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j$ - радиус-векторы узлов, в которых эти ионы расположены.

Рассмотрим, для примера, кристаллическую решетку NaCl. Для расчета приведенной выше суммы поместим в начало координат какой-либо ион, скажем, ион Cl^- . Ранжируем все остальные ионы по их расстоянию от центрального. Ближайшие к центру назовем ионами первого ранга, следующие за ними - второго и т.п. Далее, начнем суммировать слагаемые, которые отвечают энергии взаимодействия центрального иона с ионами первого ранга, затем второго и т.п. При попытке расчета "в лоб" составленной таким способом суммы мы сталкиваемся с необходимостью суммировать знакопеременный ряд, который не сходится абсолютно:

$$\epsilon_{\text{Cl}^-} = -\frac{e^2}{a} \left[6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} + \dots \right]$$

Для такого ряда, как известно из математического анализа, сумма существенно зависит от порядка следования слагаемых. Удовлетворительного результата при суммировании удастся достичь только тогда, когда суммирование происходит по, так называемым, *координационным оболочкам*. В первую координационную оболочку

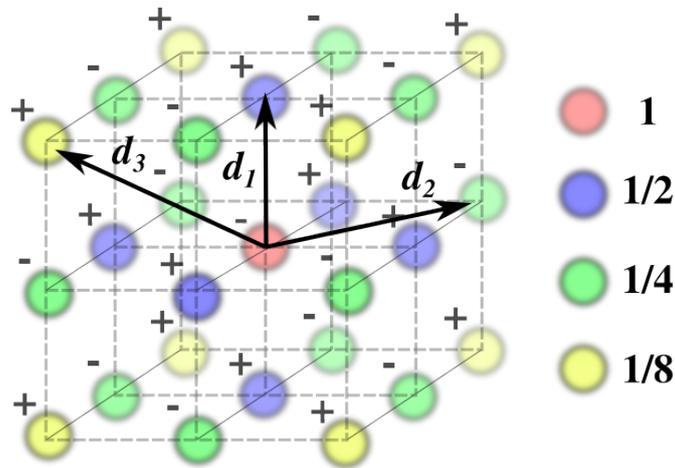


Рис. 3: Схема подсчета вклада в когезионную энергию от первой координационной оболочки

включим те ионы решетки, которые имеют первый, второй и третий ранг. Их расположение показано на рисунке 3.

Расстояния от центра для этих ионов будут такими:

$$d_1 = a, \quad d_2 = a\sqrt{2}, \quad d_3 = a\sqrt{3},$$

где a - расстояние между ближайшими соседями в решетке. Все ионы в данной оболочке можно разделить на группы, в зависимости от того, скольким соседним ячейкам они принадлежат. В результате у нас возникают ионы, принадлежащие 1, 2, 4 и 8 соседним ячейкам. На рисунке 3 они показаны разным цветом. Если просуммировать заряды всех ионов в оболочке, уменьшив их в соответствующее число раз, то окажется, что эффективный заряд оболочки равен нулю. Подсчитаем теперь вклад в когезионную энергию, который дает взаимодействие центрального иона Cl^- с ионами его первой координационной оболочки, с учетом их эффективных зарядов:

$$\epsilon_{\text{Cl}^-}^{(1)} = -\frac{e^2}{a} \left[\frac{1}{2}6 - \frac{1}{4} \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{1}{8} \frac{8}{\sqrt{3}} \right] = -1.456 \frac{e^2}{a}.$$

Аналогичным способом мы можем построить вторую координационную оболочку, которая будет иметь размер в два раза больше, чем первая. Суммирование энергий для этой оболочки даст такой результат:

$$\begin{aligned}\epsilon_{\text{Cl}^-}^{(2)} &= -\frac{e^2}{a} \left[\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{6}{\sqrt{4}} - \frac{24}{\sqrt{5}} + \frac{24}{\sqrt{6}} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} \left(-\frac{12}{\sqrt{8}} + \frac{24}{\sqrt{9}} \right) - \frac{1}{8} \frac{8}{\sqrt{12}} \right] = \\ &= -1.752 \frac{e^2}{a}\end{aligned}$$

Оказывается, что учет третьей оболочки дает поправку к полученному значению только во втором знаке после запятой, а учет оболочек более высокого порядка - еще меньше. Таким образом, полученный ряд очень быстро сходится. Результат более детального вычисления энергии взаимодействия в расчете на один ион указанным способом получается таким:

$$\epsilon_{\text{NaCl}} = -1.74756 \frac{e^2}{a}.$$

Аналогичную процедуру суммирования можно провести и для ионных решеток любого другого типа. Общая форма ответа будет одинаковой:

$$\epsilon = \frac{E}{N} = -\alpha \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a},$$

где a - расстояние между ближайшими соседями, а константа α зависит исключительно от геометрии решетки. α носит название *константы Маделунга* и для большинства распространенных типов ионных решеток рассчитана и затабулирована. Учет отталкивания между ионами при сближении их друг с другом, также как и для **молекулярных кристаллов**, производят феноменологически. Чаще всего, потенциал в расчете на ион берется в форме Борна-Майера:

$$\frac{E}{N} = -\alpha \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + B \exp(-r/l).$$

Источник: [SF1], § 4.3, p. 83.

Это используется здесь:

- **Содержание**

6 Приложения (к лекции 3)

6.1 Теория химической связи - "школьная" версия

При сближении атомов электроны с их внешних оболочек перераспределяются в пространстве таким образом, чтобы суммарная энергия системы была минимальной. В результате такого перераспределения и образуется *химическая связь*.

- *Ковалентной связью* называется связывание атомов с помощью общих (поделенных между ними) электронных пар
- **Основное правило** образования химической связи: Атомы образуют химические связи в результате обобществления такого количества электронов, чтобы приобрести электронную конфигурацию, подобную завершённой электронной конфигурации атомов благородных элементов
- Если связываются одинаковые атомы, то ковалентная связь является не полярной - электронная плотность распределена симметрично, если же в образовании молекулы участвуют разные атомы, то электронная плотность смещена к одному из атомов и связь называется *полярной ковалентной*
- Если обобществленные электроны почти полностью оттянуты к одному из элементов, то связь называется *ионной*
- *Порядок связи* - число обобществленных пар электронов, поделенных между связанными атомами. Порядок связи выше трех не встречается. Чем выше порядок, тем прочнее связь и тем меньше расстояние между атомами в молекуле
- *Валентность* элемента - число электронных пар, которыми атом элемента связан с другими атомами в молекуле. Валентность различных элементов **различна** и может меняться при определенных условиях (см. ниже)
- **Электроотрицательность** (ЭО) - относительная способность атомов притягивать электроны при связывании с другими атомами. ЭО характеризует способность атома к поляризации ковалентных связей
- Условные границы между типами связи определяются по разности электроотрицательности ΔX атомов, образующих связь:
 - Если $\Delta X = 0$ - ковалентная связь
 - Если $0 < \Delta X < 0.4$ - (условно) ковалентная связь

- Если $0.4 < \Delta X < 2$ - полярная ковалентная связь
- Если $\Delta X > 2$ - ионная связь
- Элементы с *переменной валентностью* склонны менять ее в присутствии атомов с заметно большей электроотрицательностью. При этом происходит распаривание электронов на внешнем подуровне и полный переход части из них "во владение" другого атома
- *Гибридизация* электронных оболочек происходит тогда, когда атом образует несколько однотипных связей, а его валентные электроны принадлежат разным подуровням (например s и p). При этом число гибридных орбиталей всегда равно числу исходных атомных орбиталей
- *Степень окисления* - число частично или полностью смещенных электронов от одного атома к другому в их соединении. Если атом отдал электроны, то степень окисления положительна, если забрал - отрицательна
 - Степень окисления атома любого элемента в свободном состоянии равна нулю
 - Степень окисления любого простого одноатомного иона равна его заряду
 - Степень окисления водорода в его соединениях с другими элементами равна +1, кроме гидридов металлов: $Li^{1+}H^{1-}$
 - Степень окисления кислорода равна -2 во всех соединениях, где кислород не образует простой ковалентной связи $O - O$. Исключение - соединения со втором: $O^{2+}F_2^{1-}$
 - Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в формуле нейтрального соединения всегда равна нулю
 - Если в ходе химической реакции степень окисления атома повышается, то говорят, что он *окисляется*. Если же степень окисления понижается, то говорят, что он *восстанавливается*
 - Атом, который в ходе реакции окисляется называется *восстановителем*, а атом, который восстанавливается - *окислителем*

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Типы связи в твердых телах**
- **Таблица электроотрицательности**

6.2 Таблица валентностей

В таблице 1 приведена валентность наиболее распространенных элементов.

- символом "*" отмечены элементы с постоянной валентностью
- в скобках - более редко встречающаяся валентность

Таблица 1: Валентность некоторых распространенных элементов

Элемент	Валентность	Элемент	Валентность
H*	I	Ba*	II
Na*	I	O*	II
K*	I	Zn	II
Ag*	I	Sn	II (IV)
F*	I	Pb	II (IV)
Cl	I (III, V, VII)	Fe	II, III
Br	I (III, V, VII)	Cr	III, VI
I	I (III, V, VII)	S	II, IV, VI
Hg	I, II	Al*	III
Cu	I, II	N	III (IV)
Be*	II	P	III, V
Mg*	II	C	IV
Ca*	II	Si	IV (II)

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Теория химической связи - "школьная" версия](#)

6.3 Таблица электроотрицательности

В [теории химической связи](#) большое значение имеет понятие электроотрицательности элемента. Электроотрицательность основных элементов приведена в таблице 2.

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Теория химической связи - "школьная" версия](#)

Таблица 2: Электроотрицательность X наиболее распространенных элементов

Элемент	X	Элемент	X
Cs	0.79	H	2.20
K	0.82	C	2.55
Na	0.93	S	2.58
Li	0.98	I	2.66
Ca	1.00	Br	2.96
Mg	1.31	N	3.04
Be	1.57	Cl	3.16
Si	1.90	O	3.44
B	2.04	F	3.98
P	2.19		

6.4 Модуль всестороннего сжатия

Важной характеристикой термодинамической системы является ее *модуль всестороннего сжатия*. Он, по определению, равен отношению приращения Δp давления в системе к модулю относительного изменения объема системы $|\Delta V|/V$:

$$B = \frac{\Delta P}{|\Delta V|/V} = -V \frac{\partial p}{\partial V} = -v \frac{\partial p}{\partial v},$$

где $v = V/N$ - удельный объем системы. Обратная величина $k = 1/B$ называется *сжимаемостью* системы:

$$k = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}.$$

Естественно, что модуль сжатия и сжимаемость зависят от условий, в которые помещена система. Соответственно этому можно рассмотреть *изотермический* ($T = \text{const}$) и *адиабатический* ($S = \text{const}$) модули всестороннего сжатия:

$$B_T = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T, \quad B_S = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_S.$$

В соответствии с **термодинамическими соотношениями** эти две величины связаны друг с другом таким образом:

$$B_S = \frac{c_p}{c_v} B_T.$$

При нулевой температуре ($T = 0$) для давления в системе мы **можем написать**:

$$p = - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T,$$

так что в этом случае изотермический модуль сжатия можно найти по формуле:

$$B_T = v \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2} \right)_{T=0}$$

Для однородной и изотропной среды типа жидкости или газа адиабатический модуль всестороннего сжатия определяет также и величину **скорости звука**:

$$c_0 = \sqrt{\frac{B_S}{\rho}},$$

где ρ - плотность среды.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Когезионная энергия молекулярных кристаллов**

6.5 Уравнение политропы

Политропный процесс - процесс с заданной величиной теплоемкости. Для иллюстрации полезности этого понятия решим следующую **задачу**: пусть есть газовая система с заданными величинами теплоемкостей c_V и c_p . Найти дифференциальное уравнение политропы и проинтегрировать его для случая идеального газа.

Решение: На основании **I начала** мы можем записать такую формулу (считаем $N = \text{const}$):

$$\frac{1}{N} \delta Q = c d\theta = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right)_v d\theta + \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_\theta + p \right] dv,$$

где $\theta = k_B T$.

Если положить $v = \text{const}$, то то мы получим:

$$c_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\delta Q}{\partial \theta} \right)_{vN} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right)_v.$$

Эта величина, по условию задачи, нам известна. Если мы положим, что $p = \text{const}$, то формула для теплоемкости дает такое соотношение:

$$c_p = \frac{1}{N} \left(\frac{\delta Q}{\delta \theta} \right)_{pN} = c_V + \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_\theta + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p.$$

Эта величина нам тоже известна. С учетом полученных соотношений мы можем исходное выражение I начала записать так:

$$\frac{1}{N} \delta Q = c d\theta = c_V d\theta + (c_p - c_V) \left(\frac{\partial \theta}{\partial v} \right)_p dv.$$

Дифференциал температуры можно исключить при помощи следующего соотношения:

$$d\theta = \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial \theta}{\partial v} \right)_p dv,$$

и получить такое дифференциальное выражение:

$$(c_V - c) \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_v dp + (c_p - c) \left(\frac{\partial \theta}{\partial v} \right)_p dv = 0.$$

Так как между θ , p и v имеется функциональная связь, то их частные производные связаны таким соотношением:

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial v} \right)_p = - \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta.$$

Если подставить это соотношение в предыдущую формулу, то мы получаем следующий результат:

$$\frac{dp}{dv} = \frac{c_p - c}{c_V - c} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta = k \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta,$$

где $k = (c_p - c)/(c_V - c)$ - так называемый *показатель политропы*. Для идеального газа $c_V = \text{const}$ и $c_p - c_V = 1$, так что уравнение политропы приобретает вид:

$$\frac{dp}{dv} = -k \frac{p}{v}.$$

Если k постоянен, то это уравнение легко проинтегрировать:

$$pv^k = \text{const}$$

В частности, для адиабатического процесса $\delta Q = 0$ и $c = 0$, так что уравнение политропы примет вид: $pv^\gamma = \text{const}$, где $\gamma = c_p/c_V$ - показатель адиабаты.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Задача про скорость звука**

6.6 Задача про скорость звука

Рассмотрим процесс распространение акустических колебаний в воздухе. Частоты акустических колебаний лежат в диапазоне $10 - 10^4$ Гц, что соответствует длинам волн $3 - 3 \times 10^3$ см. В то же время, среднее расстояние между частицами можно оценить так:

$$a \sim \sqrt[3]{\frac{V_0}{N_0}} = \sqrt[3]{\frac{22.4 \cdot 10^3 \text{ см}^3}{6 \cdot 10^{23}}} \sim 3 \cdot 10^{-7} \text{ см.}$$

Это означает, что при рассмотрении акустических колебаний в воздухе полностью оправдано приближение непрерывной среды и использование формул гидродинамики. Периоды колебаний имеют порядок $T \sim 10^{-4} - 10^{-1}$ с, что много больше среднего времени свободного пробега $\tau_{\text{св.пр.}} \sim 10^{-10}$ с. Отсюда следует, что мы можем пользоваться представлением о локальных термодинамических характеристиках системы, которые могут изменяться от точки к точке. В приближении непрерывной среды мы можем пользоваться уравнениями непрерывности и Эйлера:

$$\begin{cases} \dot{\rho} + \text{div}(\rho \mathbf{u}) = 0, \\ \rho \frac{d\mathbf{u}}{dt} + \nabla p = \mathbf{F} = 0. \end{cases}$$

Если использовать табличное значение для коэффициента температуропроводности воздуха $\chi \sim 0.2 \text{ см}^2/\text{с}$, то для времени установления температуры на масштабе длины волны будем иметь такую оценку:

$$\tau \sim \frac{\lambda^2}{\chi} \sim 50 \text{ с.}$$

Это означает, что никакой термализации в процессе распространения акустических колебаний не происходит и можно считать его адиабатическим. Теперь линеаризуем уравнения Эйлера: запишем $\rho = \rho_0 + \rho_1$, $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 + \mathbf{u}_1$, где ρ_0 - равновесная плотность, а \mathbf{u}_0 - равновесная скорость, которую можно принять равной нулю. Если выбрать ось x системы координат вдоль ∇p , то $\mathbf{u}_1 = (u_1, 0, 0)$, а градиент давления будет просто производной вдоль оси x :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_S = \left(\frac{\partial p(\theta, \rho)}{\partial \rho}\right)_S \frac{\partial \rho}{\partial x}.$$

Теперь, считая ρ_1 и u_1 малыми величинами, мы можем записать следующие уравнения:

$$\begin{cases} \dot{\rho}_1 + \rho_0 \frac{\partial u_1}{\partial x} = 0, \\ \rho_0 \dot{u}_1 + \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S \frac{\partial \rho_1}{\partial x} = 0, \end{cases} \Rightarrow \ddot{\rho}_1 - c^2 \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x^2} = 0.$$

В результате мы получаем волновое уравнение со скоростью звука c , которая определяется таким выражением:

$$c^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial p}{\partial(1/v)}\right)_S = \frac{v^2}{m} \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S.$$

Последнюю производную можно найти с использованием **уравнения политропы**:

$$\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = -\frac{c_p}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta.$$

Если использовать в качестве уравнения состояния уравнение идеального газа $p v = \theta$, то выражение для скорости звука примет вид:

$$c^2 = \frac{c_p}{c_V} \frac{k_B T}{m}.$$

Для воздуха можно взять $c_V = 5/2$ (двухатомная молекула, 5 **степеней свободы**), $c_p = c_V + 1 = 7/2$ и получить следующую расчетную формулу:

$$c \approx \sqrt{0.04 \cdot (273 + t)} \cdot 10^2 \text{ м/с},$$

где t - температура воздуха в градусах Цельсия. Для $t = 0, 20, 100^\circ$ получаются такие результаты: 330, 342, 386 м/с, которые отличаются от экспериментальных менее, чем на треть процента!

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Модуль всестороннего сжатия**

7 К лекции 4

7.1 Структура кристаллических решеток

Для того, чтобы понять основные закономерности, связанные с рассеянием и распространением волн в кристаллах, прежде всего необходимо познакомиться с особенностями структуры кристаллических решеток. Основой любой кристаллической решетки является конечная группа атомов, называемая *базисом*. Идеальная кристаллическая структура получается при трансляции базиса на все возможные целочисленные линейные комбинации трех некопланарных векторов \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 :

$$\mathbf{a} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}.$$

Все возможные векторы указанного вида образуют *решетку Браве* кристалла. Отдельные векторы решетки Браве называются узлами (решетки Браве). Точки кристалла, которые отвечают реальному расположению атомов в решетке называются *узлами кристаллической решетки*. Узлы решетки Браве не обязаны совпадать с узлами кристаллической решетки, так как решетка Браве - абстрактный математический объект, который "живет" в абстрактном трехмерном пространстве. Можно сказать, что кристаллическая решетка состоит из атомов, а ее решетка Браве - из математических точек и эти два объекта не следует смешивать.

Наглядное изображение конечного фрагмента идеальной кристаллической структуры показано на рисунке 4.

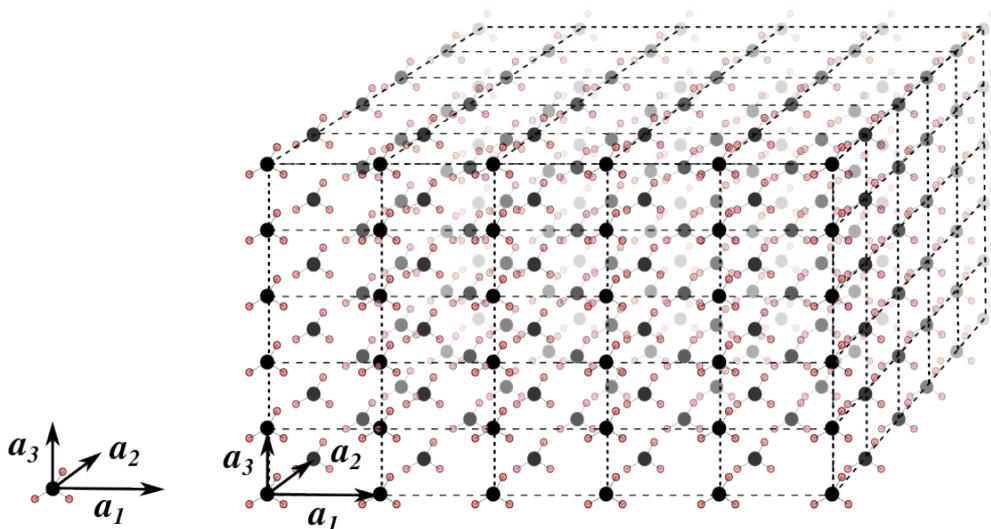


Рис. 4: Схематическое изображение идеальной кристаллической структуры. Слева показан базис и элементарные векторы трансляций, справа - результат трансляции базиса на указанные векторы.

Из приведенного выше определения кристалла очевидно, что любая локальная характеристика $F(\mathbf{r})$ идеального кристалла обладает свойством **пространственной периодичности**. Если векторы $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ известны, то для задания того или иного направления в кристалле достаточно трех целых чисел n_1, n_2, n_3 , которые в такой ситуации заключают в **квадратные** скобки: $[n_1 n_2 n_3]$. При этом отрицательные числа принято обозначать чертой сверху, например: $[1\bar{1}0]$ и т.п. Для задания одного и того же направления, очевидно, можно использовать бесконечное число наборов чисел n_1, n_2, n_3 , задающих коллинеарные векторы, но обычно их стараются выбрать так, чтобы все числа n_1, n_2, n_3 были взаимно простыми.

Помимо трансляционной симметрии кристалл обладает также и **симметриями** относительно вращений вокруг тех или иных осей, а также относительно отражений в тех или иных плоскостях. При таких **преобразованиях** одни кристаллические направления переходят в другие. Все направления, переходящие друг в друга при применении всех операций симметрии кристалла называют **эквивалентными**. Множество эквивалентных направлений обозначают **треугольными** скобками, например: $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ и т.п. Важно понимать, что множество элементов симметрии (включая вращения и отражения) **кристалла** в общем случае не совпадает с множеством элементов симметрии его **решетки Браве**.

При рассмотрении дифракции на кристаллах также большое значение имеют, так называемые, *кристаллические плоскости*. Если мы рассмотрим три неколлинеарных узла решетки Браве, то они задают в пространстве некоторую плоскость. Из соображений трансляционной симметрии очевидно, что такая плоскость должна содержать бесконечное число узлов решетки Браве. Все такие плоскости и называют кристаллическими плоскостями (см. рисунок 5). При этом произвольно проведенная плоскость указанным выше свойством не обладает.

Для задания той или иной плоскости удобно воспользоваться переходом к **обратной решетке**. Рассмотрим множество точек реального пространства, удовлетворяющих следующему уравнению:

$$\mathbf{b}\mathbf{r} = \text{const},$$

где \mathbf{b} пока некоторый произвольный вектор. Как известно из аналитической геометрии, данное уравнение задает плоскость, перпендикулярную вектору \mathbf{b} и проходящую на расстоянии const/b от начала координат. Теперь выберем начало координат так, чтобы оно совпадало с одним из узлов решетки Браве, а в качестве вектора \mathbf{b} — один из векторов обратной решетки:

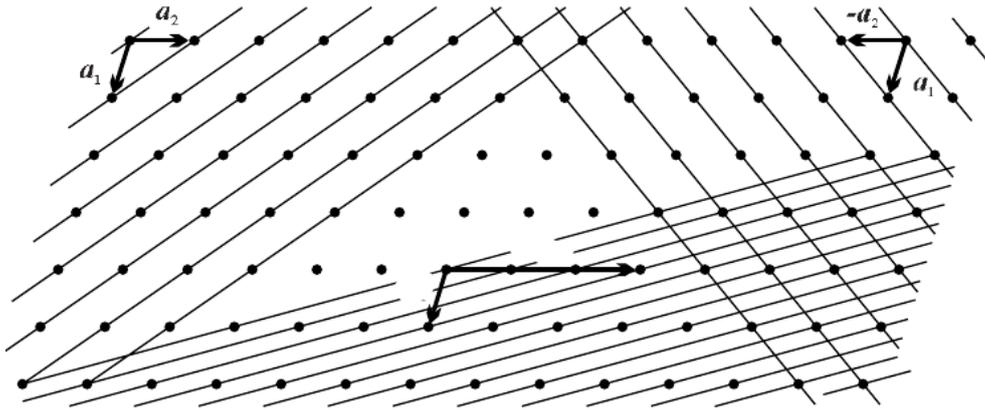


Рис. 5: Различные системы кристаллических плоскостей решетки Браве

$$\mathbf{b} \equiv \mathbf{G} = p_1 \mathbf{g}_1 + p_2 \mathbf{g}_2 + p_3 \mathbf{g}_3, \quad p_1, p_2, p_3 \in \mathbb{Z}.$$

Если мы хотим, чтобы заданная указанным выше способом плоскость содержала бесконечное число узлов решетки Браве, то должно выполняться следующее условие:

$$\mathbf{Ga}/(2\pi) = p_1 n_1 + n_2 p_2 + n_3 p_3 = m, \quad m, n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}. \quad (5)$$

Таким образом, при заданном наборе p_1, p_2, p_3 и различных числах m мы получаем бесконечное семейство эквивалентных кристаллических плоскостей. Каждую такую плоскость обозначают при помощи **круглых** скобок: $(p_1 p_2 p_3)$, где, как и для кристаллических направлений, принято отрицательные числа обозначать чертой сверху. Числа p_1, p_2, p_3 также можно выбрать взаимно простыми и в таком случае набор чисел p_1, p_2, p_3 называют **индексами Миллера** кристаллической плоскости. Для того, чтобы подчеркнуть, что речь идет именно об индексах Миллера семейства параллельных плоскостей, их часто обозначают как h, k, l , подразумевая взаимную простоту. Также как и для кристаллических направлений, можно ввести понятие эквивалентных семейств кристаллических плоскостей, переходящих друг в друга при применении всех преобразований симметрии кристалла. Для обозначения такого набора эквивалентных плоскостей используют **фигурные** скобки, например: $\{20\bar{1}\}$.

Из уравнения кристаллических плоскостей (5) видно, что плоскости семейства $\{hkl\}$ пересекают оси косоугольной системы координат, заданной базисом $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, на следующих расстояниях l_1, l_2, l_3 от начала координат:

$$l_1 = \frac{ma_1}{h}, l_2 = \frac{ma_2}{k}, l_3 = \frac{ma_3}{l}.$$

Отношение длин отрезков, отсекаемых кристаллической плоскостью от осей координат и измеренных в единицах a_1, a_2 и a_3 , соответственно, задаются тогда как отношение $1/h : 1/k : 1/l$. Примеры кристаллических плоскостей для простой кубической решетки, заданных различными индексами Миллера, показаны на рисунке 6.

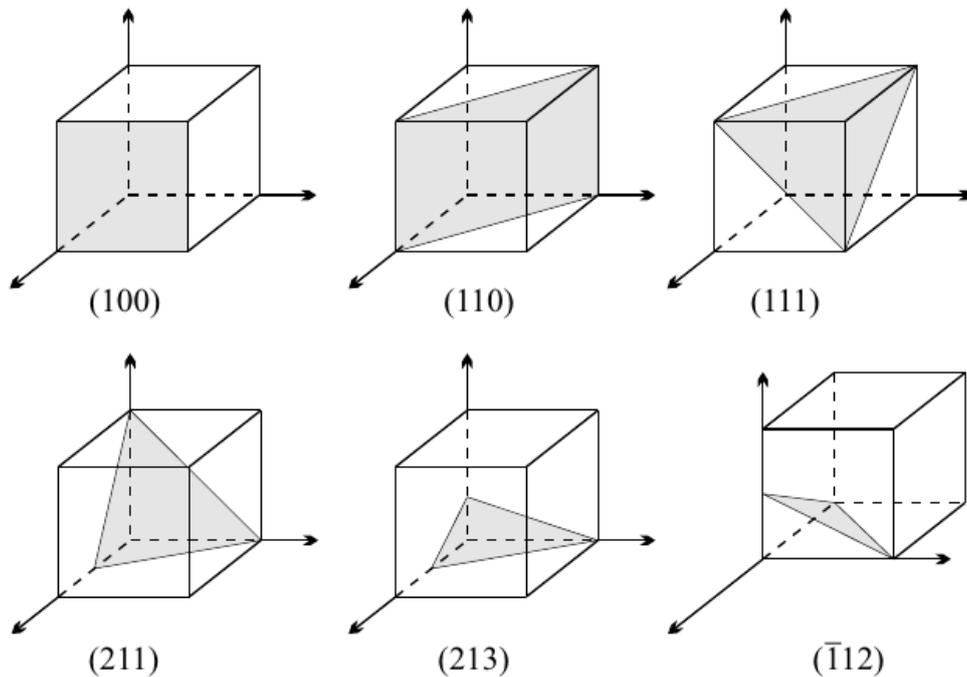


Рис. 6: Кристаллические плоскости для простой кубической решетки, заданные различными индексами Миллера

Несложно сообразить, чему равно расстояние между соседними эквивалентными кристаллическими плоскостями семейства $\{hkl\}$. Для плоскости, заданной уравнением (5) расстояние до начала координат есть $2\pi m/G_{hkl}$, а для соседней, параллельной ей плоскости: $2\pi(m + 1)/G_{hkl}$. Таким образом, искомое расстояние d_{hkl} определяется так:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|G_{hkl}|},$$

Подчеркнем, еще раз, что в последней формуле подразумевается, что h, k, l являются взаимно простыми.

Источник: [SF1], Ch. 5, p. 109.

Это используется здесь:

- Содержание
- Трансляционная симметрия
- Преобразования трехмерного пространства
- Элементы симметрии кристаллов
- "Великая кристаллографическая теорема"
- Плотность упаковки структуры

7.2 Трансляционная симметрия

Говорят, что функция $f(\mathbf{r})$ в пространстве трех измерений обладает пространственной трансляционной симметрией (или периодичностью), если существуют три линейно независимых вектора $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ таких, что:

$$f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{a}_1) = f(\mathbf{r} + \mathbf{a}_2) = f(\mathbf{r} + \mathbf{a}_3).$$

Очевидно, что указанное выше условие будет тогда выполнено и для любого вектора \mathbf{a} следующего вида:

$$\mathbf{a} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}.$$

При этом предполагается, что для не целочисленных комбинаций векторов $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ условие периодичности не выполнено. Множество всех возможных векторов \mathbf{a} образует, т.н. *решетку Браве* (подробнее см. [здесь](#) и [здесь](#)) для функции $f(\mathbf{r})$ (подразумевается, что геометрически "решетку" или регулярную сетку узлов образуют концы векторов \mathbf{a} , отложенных из общего начала координат). Выбор векторов $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, очевидно, является неоднозначным (см. рисунок 7), но среди возможных вариантов всегда можно отыскать такой, при котором объем параллелепипеда, построенного на этих трех векторах как на ребрах, будет минимальным. Объем такого параллелепипеда называют объемом (*примитивной*) элементарной ячейки решетки Браве, а сами образующие его векторы называют элементарными векторами трансляций. Часто *элементарной ячейкой* называют любое множество точек, которое при трансляциях на векторы, кратные элементарным, заполняет все пространство без самопересечений. В этом смысле следует различать примитивную и непримитивную ячейки.

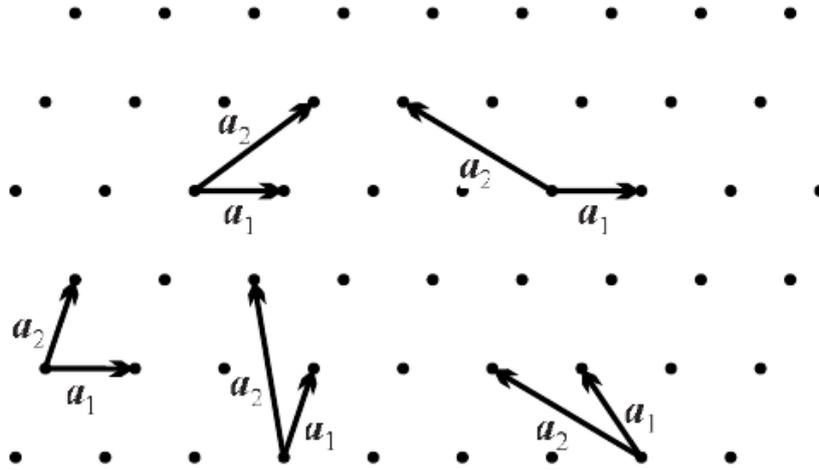


Рис. 7: К вопросу о выборе векторов элементарных трансляций

В физических задачах, связанных с распространением волн в периодических структурах, часто используется примитивная элементарная ячейка, которая отражает еще и **точечные симметрии** системы. Построить такую ячейку достаточно легко:

- выбираем произвольный узел решетки Браве
- находим множество точек, которые ближе к данному узлу, чем к любому другому

Полученное множество точек и образует симметричную примитивную элементарную ячейку, которую называют *ячейкой Вигнера-Зейтца*. Пример построения ячейки Вигнера-Зейтца для двумерной периодической кристаллической решетки показан на рисунке 8. Более сложные примеры приведены по ссылкам в **таблице** трехмерных решеток Браве. Плоскости (в трехмерном случае) или прямые (в двумерном случае), ограничивающие ячейку Вигнера-Зейтца, делят пополам отрезки, соединяющие ближайшие друг к другу узлы решетки Браве и перпендикулярны им.

Согласно теории преобразований Фурье, всякую функцию, обладающую пространственной периодичностью, можно представить в виде ряда Фурье следующего вида:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{v}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{v}} \int_v f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r},$$

где v - объем (примитивной) элементарной ячейки решетки Браве, а векторы \mathbf{k} пробегают по всем узлам т.н. *обратной решетки*. Связь между векторами \mathbf{k} и \mathbf{a} устанавливается на основе условий периодичности:

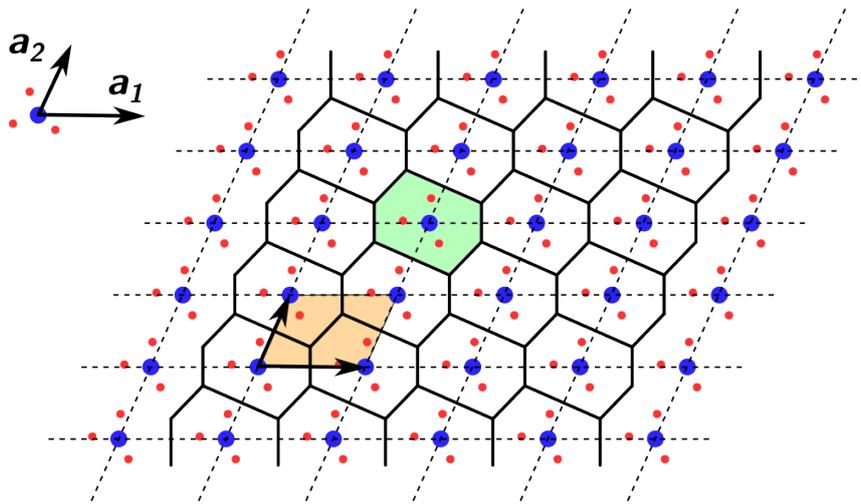


Рис. 8: Построение ячейки Вигнера-Зейтца (показана зеленым цветом) для двумерной кристаллической решетки. Оранжевым цветом показана примитивная элементарная ячейка в виде параллелограмма. Объем обеих ячеек одинаков

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j) = \frac{1}{\sqrt{v}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} + i\mathbf{k}\mathbf{a}_j} = f(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3.$$

Этому условию можно удовлетворить, если для всех \mathbf{k} будет выполнено следующее:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi n_j, \quad n_j \in \mathbb{Z}, \quad j = 1, 2, 3,$$

где n_j могут быть различными для различных \mathbf{k} . При каждом фиксированном наборе n_j мы получим для определения компонент \mathbf{k} три уравнения с тремя неизвестными. Используя методы линейной алгебры, несложно получить следующий общий ответ для всех возможных векторов \mathbf{k} :

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= p_1 \mathbf{g}_1 + p_2 \mathbf{g}_2 + p_3 \mathbf{g}_3, \quad p_1, p_2, p_3 \in \mathbb{Z}, \\ \mathbf{g}_1 &= \frac{2\pi}{v} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3, \quad \mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{v} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1, \quad \mathbf{g}_3 = \frac{2\pi}{v} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2. \end{aligned}$$

Таким образом, векторы \mathbf{k} также, как и векторы \mathbf{a} , образуют бесконечную регулярную сетку узлов, но не в координатном пространстве, а в пространстве волновых векторов, которое часто называют *обратным пространством*. Из приведенных выше формул следует, что обратная по отношению к обратной решетка совпадает с исходной решеткой Браве. Ячейку Вигнера-Зейтца для обратной решетки обычно называют *зоной Бриллюэна*.

При рассмотрении функций $f(\mathbf{r})$ в пространстве **двух** измерений мы можем формально дополнить пространство третьим измерением, от координаты z которо-

го функция $f(\mathbf{r})$ не зависит. Формулы для разложения Фурье тогда остаются формально теми же:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{v_2}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{v_2}} \int_v f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r},$$

но теперь v_2 - площадь элементарной ячейки двумерной, а не трехмерной решетки Браве, и интеграл берется не по трехмерному пространству, а по двумерному. Векторы \mathbf{k} могут быть определены так:

$$\mathbf{k} = p_1 \mathbf{g}_1 + p_2 \mathbf{g}_2, \quad \mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{v_2} \mathbf{a}_2 \times \hat{\mathbf{z}}, \quad \mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{v_2} \hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{a}_1,$$

где $\hat{\mathbf{z}}$ - единичный орт в направлении оси z , перпендикулярной плоскости (x, y) в которой определена функция $f(\mathbf{r})$. Если выбрать в плоскости (x, y) ось x таким образом, что она будет сонаправлена с одним из векторов элементарной трансляции, скажем \mathbf{a}_1 , то в координатной записи для векторов \mathbf{g}_i и величины v_2 можно записать следующее:

$$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{v_2} \begin{pmatrix} a_{2y} \\ -a_{2x} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{v_2} \begin{pmatrix} 0 \\ a_1 \end{pmatrix}, \quad v_2 = a_1 a_{2y}.$$

Если обратиться к случаю одномерного пространства, то мы возвращаемся к стандартным формулам разложения в ряд Фурье для функций одной переменной:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{T}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_n e^{in\Omega x}, \quad f_n = \frac{1}{\sqrt{T}} \int_0^T f(x) e^{-in\Omega x} dx,$$

где $\Omega = 2\pi/T$, $f(x+T) = f(x)$, $n \in \mathbb{Z}$.

Источники: [АМФ], Т.1, Приложение Г, стр. 376; [ЛЛ5], & 133, стр. 450; [SF1], Appendix C.1, p. 601

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Структура кристаллических решеток](#)
- [Трехмерные решетки Браве](#)

7.3 Преобразования трехмерного пространства

При рассмотрении симметрии **кристаллов** особое значение имеют преобразования пространства, при которых расстояния между его точками не изменяются. Все такие преобразования можно представить как композицию трех основных типов преобразований: поворота, отражения в плоскости и трансляции (параллельного переноса). Суть этих преобразований наглядно видна на рисунке 9(а-с).

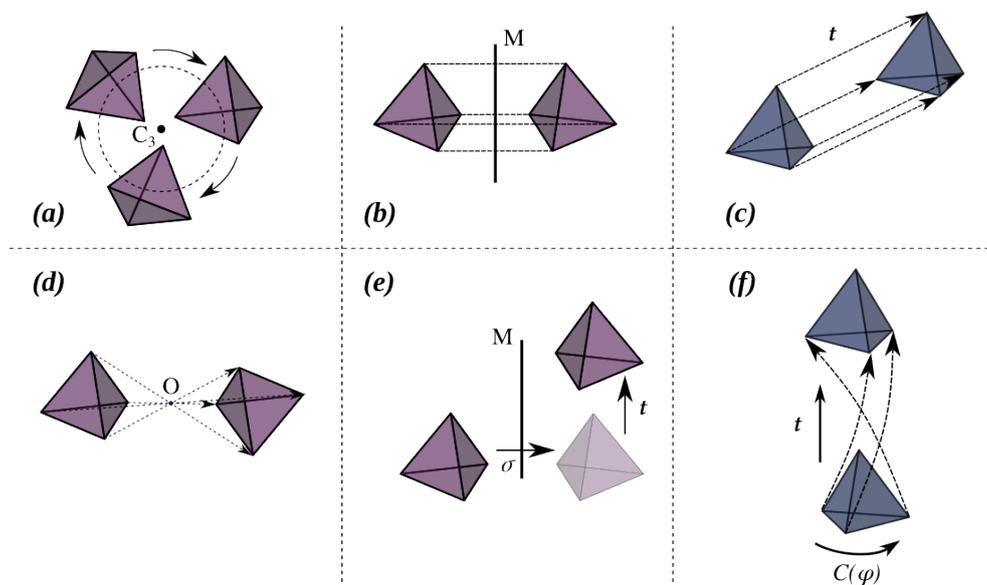


Рис. 9: Основные типы преобразований трехмерного пространства, сохраняющих расстояния: **(а)** поворот, **(б)** зеркальное отражение, **(с)** параллельный перенос, **(d)** инверсия, **(е)** скользящее отражение, **(f)** винтовое вращение

Поворот характеризуется осью вращения l и углом φ и обычно обозначается так: $c_l(\varphi)$. Отражение характеризуется положением плоскости отражения α и обозначается как σ_α . Трансляцию характеризуют вектором трансляции t .

Поворот и отражение выделяются тем общим свойством, что они оставляют часть точек пространства на месте, в то время как трансляция таким свойством не обладает. Соответственно этому, повороты и отражения называют *точечными преобразованиями*. Точечные преобразования являются *линейными* и обычно также называются *ортогональными преобразованиями*. Всякому ортогональному преобразованию трехмерного пространства можно поставить в соответствие матрицу M размера 3×3 , для которой $|\det M| = 1$. Для вращений на угол θ вокруг осей прямоугольной декартовой системы координат эти матрицы будут такими:

$$R_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}, \quad R_y = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix},$$

$$R_z = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Если $\det M = 1$, то преобразование называют *собственным*, если $\det M = -1$, то преобразование *несобственное*. Отражения являются несобственными преобразованиями, в то время как чистые вращения - собственными.

Композиция поворота и отражения в плоскости, перпендикулярной оси вращения называется *зеркальным поворотом*. Такое преобразование обозначается следующим образом:

$$s_n = c_n \sigma_h = \sigma_h c_n,$$

где индекс h для отражения подчеркивает, что плоскость отражения перпендикулярна оси вращения.

Зеркальный поворот на 180° называется *инверсией* и обозначается i :

$$i = c_2 \sigma_h = s_2, \quad i^2 = e, \quad i \sigma_h = c_2, \quad i c_2 = \sigma_h.$$

Композиция поворота и трансляции на вектор, параллельный оси вращения, называется *винтовым вращением*, композиция отражения и трансляции на вектор, параллельный плоскости отражения называется *скользящим отражением*.

Точечные преобразования, трансляции и их композиции образуют **группу**, которая называется (вещественной) *аффинной группой*. Общий элемент такой группы можно записать в виде:

$$g = (A|t),$$

где A - ортогональное преобразование, а t - вектор трансляции. Действие преобразования g на векторы трехмерного пространства будет таким:

$$g\mathbf{r} = (A|t)\mathbf{r} = A\mathbf{r} + t.$$

Это преобразование линейным уже не является. Композиция двух таких преобразований есть преобразование того же вида:

$$\begin{aligned} g_1 &= (A_1 | t_1), \quad g_2 = (A_2 | t_2), \\ (g_1 g_2) \mathbf{r} &= g_1(A_2 \mathbf{r} + t_2) = A_1 A_2 \mathbf{r} + A_1 t_2 + t_1 \Rightarrow \\ &\Rightarrow (A_1 | t_1)(A_2 | t_2) = (A_1 A_2 | A_1 t_2 + t_1). \end{aligned}$$

Также, для каждого преобразования аффинной группы существует обратное:

$$g^{-1} = (A | t)^{-1} = (A^{-1} | -A^{-1}t).$$

Более наглядное геометрическое представление о свойствах аффинных преобразований дают приведенные ниже несколько теорем. Приведем их без подробных доказательств.

Теорема 1: Композиция двух поворотов относительно пересекающихся в точке O осей l_1 и l_2 есть также поворот вокруг некоторой оси l_3 , проходящей через точку O .

Теорема 2: Композиция поворотов на углы φ_1 и φ_2 вокруг одной и той же оси есть поворот на угол $\varphi_1 + \varphi_2$ вокруг той же оси:

$$c_l(\varphi_1)c_l(\varphi_2) = c_l(\varphi_1 + \varphi_2), \quad c_l^m(\varphi) = c_l(m\varphi)$$

Теорема 3: Композиция двух поворотов относительно параллельных осей есть также поворот вокруг параллельной им оси, либо трансляция на вектор, лежащий в плоскости, перпендикулярной осям вращения.

Теорема 4: Композиция поворота и трансляции на вектор, перпендикулярный оси вращения есть поворот на некоторый угол вокруг оси, параллельной исходной.

Подгруппа (вещественной) аффинной группы, которая состоит из чистых трансляций $(I | t)$ называется трансляционной группой \mathcal{T} . Подгруппа \mathcal{T} , состоящая из преобразований вида $(I | \mathbf{R})$, где

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z},$$

а три вектора $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ линейно независимы, называется *дискретной векторной группой*. Множество векторов \mathbf{R} образует *решетку Браве* данной дискретной группы.

Это используется здесь:

- **Содержание**

- Структура кристаллических решеток
- Трансляционная симметрия
- Элементы симметрии кристаллов
- "Великая кристаллографическая теорема"
- Трехмерные решетки Браве
- Точечные группы

7.4 Элементы симметрии кристаллов

Общие определения

Если в пространстве имеется некоторое множество точек U , то любое обратимое **преобразование** f пространства, которое переводит его в себя:

$$f(U) = U,$$

называется *пространственной симметрией* множества U или просто *симметрией*. Все преобразования симметрии множества U образуют **группу**.

Если множество U имеет конечный диаметр, то его симметриями могут быть только точечные преобразования. Если множество U состоит из конечного множества точек, то эти точечные преобразования образуют *точечную группу* симметрии. Все преобразования точечной группы обязательно имеют общую неподвижную точку, в которой пересекаются все оси вращений и плоскости отражений. Количество элементов в каждой точечной группе конечно. Все такие группы **можно перечислить**.

Симметрия кристаллов

С точки зрения симметрии, **кристаллическую решетку** можно представить как регулярно расположенный в пространстве дискретный набор бесконечного количества узлов, которые отвечают реальному расположению атомов в пространстве. При этом узлы, отвечающие атомам разного сорта, считаются различными. Все пространственные симметрии кристаллической решетки образуют **подгруппу \mathcal{G} аффинной группы**, которая называется *пространственной группой кристалла*. Трансляционная подгруппа \mathcal{T}_G пространственной группы обязана быть дискретной, так

как расстояния между узлами кристаллической решетки не могут быть сколь угодно малыми.

Симметрии решетки Браве. Отвлечемся теперь на время от симметрий самой кристаллической решетки и рассмотрим отдельно симметрию **решетки Браве** \mathcal{B} , которая отвечает группе \mathcal{T}_G . Помимо очевидной трансляционной подгруппы, группа симметрии решетки \mathcal{B} содержит также точечные преобразования, которые образуют группу \mathcal{K} . Если решетка \mathcal{B} содержит вектор \mathbf{a} , то она обязательно содержит и вектор $-\mathbf{a}$, поэтому группа \mathcal{K} обязательно содержит инверсию i . Помимо указанных преобразований, среди симметрий решетки Браве могут оказаться также винтовые трансляции и скользящие отражения вида $(A|t_A)$, где векторы t_A **не входят** в \mathcal{T}_G . Тем не менее, можно доказать следующее не совсем очевидное **утверждение**:

Если преобразование $(A|t_A)$ является симметрией решетки Браве, то преобразование $(A|0)$ также является ее симметрией, т.е. входит в группу \mathcal{K} . Чтобы доказать это утверждение, рассмотрим следующую композицию преобразований симметрии решетки Браве:

$$\begin{aligned} (A|t_A)^{-1}(I|\mathbf{R})(A|t_A) &= (A^{-1}| - A^{-1}t_A)(I|\mathbf{R})(A|t_A) = \\ &= (A^{-1}| - A^{-1}t_A)(A|\mathbf{R} + t_A) = (I|A^{-1}\mathbf{R}). \end{aligned}$$

Мы получили, что симметрия решетки Браве относительно преобразования $(A|t_A)$ непременно влечет за собой симметрию относительно трансляции на вектор $A^{-1}\mathbf{R}$. То есть, вектор $A^{-1}\mathbf{R}$ обязательно входит в решетку Браве. Значит, $A^{-1} \in \mathcal{K}$ и, как следствие, $A \in \mathcal{K}$. Таким образом, группа \mathcal{K} полностью исчерпывает "поворотную" симметрию решетки \mathcal{B} . Это свойство позволяет использовать группу \mathcal{K} как основу для классификации симметрий кристаллических решеток.

Кристаллические классы и сингонии. Теперь вернемся к полной кристаллической решетке. В точечной группе симметрии \mathcal{K} решетки Браве кристалла есть 3 типа элементов:

- элементы, переводящие все точки кристалла в эквивалентные
- элементы, переводящие все направления, но не все точки кристалла, в эквивалентные
- элементы, не переводящие направления в эквивалентные

Элементы последнего типа не входят в \mathcal{G} . Элементы второго типа входят в \mathcal{G} в композиции с трансляцией t_A , которая не входит в \mathcal{T}_G . Из элементов первого и второго типа составляется подгруппа \mathcal{F} группы \mathcal{K} , которая называется *кристаллическим классом* или *группой направлений*. Именно группа направлений определяет анизотропию макроскопических свойств кристалла.

Не всякая точечная группа **совместима** с требованиями трансляционной симметрии решетки, поэтому в качестве группы \mathcal{K} могут выступать всего семь точечных групп:

$$S_2, C_{2h}, D_{2h}, D_{3d}, D_{4h}, D_{6h}, O_h,$$

которые называются *кристаллическими системами* или *сингониями*. В рамках каждой сингонии может существовать несколько различных типов решетки Браве, которые не переходят одна в другую при равномерном масштабировании. В двумерном пространстве существует всего **пять** типов решеток Браве, а в трехмерном - **четырнадцать**. Если решетка Браве \mathcal{B} кристалла относится к определенной сингонии, то для его группы направлений также существует очень ограниченный набор вариантов. Всего существует **тридцать две** возможных группы направлений. Различных кристаллических решеток, имеющих не совпадающие группы симметрии, имеется двести тридцать штук. Все они перечислены и затабулированы.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Структура кристаллических решеток**
- **Трансляционная симметрия**
- **Кристаллические классы**

7.5 "Великая кристаллографическая теорема"

Теорема: Точечная группа симметрии решетки Браве может содержать оси вращения только второго, третьего, четвертого и шестого порядков.

Так как наряду с поворотами любая решетка Браве инвариантна относительно инверсии, то ее точечная группа также обязана содержать отражения в плоскостях, параллельных поворотным осям симметрии. Это приводит к тому, что возможных точечных групп симметрии решеток Браве существует всего семь:

$$S_2, C_{2h}, D_{2h}, D_{4h}, D_{3d}, D_{6h}, O_h.$$

Эти группы обычно называются *кристаллическими системами* или *сингониями*.

Первое доказательство (геометрическое)

Пусть решетка Браве инвариантна относительно поворота на угол φ вокруг некоторой оси, проходящей через один из ее узлов. Поместим начало координат в этот узел. Выберем теперь какой-нибудь узел решетки вне оси вращения. При поворотах этот узел будет перемещаться в плоскости α , перпендикулярной оси вращения. Из трансляционной симметрии ясно, что в этой плоскости будет также содержаться бесконечное число других узлов решетки. Найдем среди них тот, который ближе всего к оси вращения, но не лежит на ней. Обозначим вектор решетки, соответствующий этому узлу, как \mathbf{a} . Выберем оси системы координат так, что ее ось x сонаправлена с \mathbf{a} , ось y лежит в плоскости α , а ось z совпадает с осью вращения. При повороте на угол φ узел \mathbf{a} перейдет в некоторый другой узел с вектором $\mathbf{a}' = C\mathbf{a}$. Если группа симметрии содержит поворот $C(\varphi)$, то она обязана содержать и обратное ему преобразование $C^{-1} = C(-\varphi)$. Это преобразование переводит узел \mathbf{a} в узел $\mathbf{a}'' = C^{-1}\mathbf{a}$. Геометрия расположения этих узлов показана на рисунке 10.

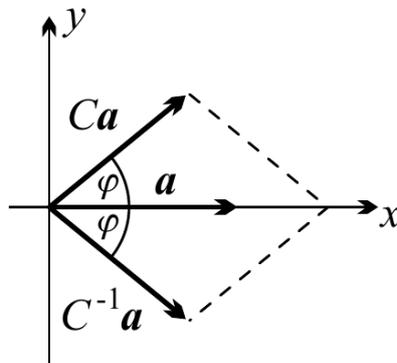


Рис. 10: Преобразование векторов решетки при поворотах

Далее, линейная комбинация векторов $\mathbf{a}' + \mathbf{a}''$ также обязана принадлежать решетке. Из рисунка 10 видно, что эта векторная сумма коллинеарна исходному вектору \mathbf{a} . Так как, по договоренности, вектор \mathbf{a} - самый короткий из векторов решетки в плоскости α , то длина вектора $\mathbf{a}' + \mathbf{a}''$ должна быть кратна a :

$$2a \cos \varphi = na, \quad n \in \mathbb{Z}.$$

С этим условием совместимы только такие нетривиальные (с $\varphi \neq 2\pi m$) варианты :

$$n = 0, \varphi = \pm \frac{\pi}{2}, \quad (6)$$

$$n = 1, \varphi = \pm \frac{\pi}{3}, \quad (7)$$

$$n = -1, \varphi = \pm \frac{2\pi}{3}, \quad (8)$$

$$n = -2, \varphi = \pm \pi. \quad (9)$$

Вариант (6) соответствует оси четвертого порядка, вариант (7) - шестого, вариант (8) - третьего, вариант (9) - второго, что и требовалось доказать.

Второе доказательство (алгебраическое)

Пусть R - собственное или несобственное (т.е. комбинированное с отражением) вращение, переводящее решетку Браве в себя. Мы можем задать это преобразование матрицей в некотором ортонормированном базисе $\{e_1, e_2, e_3\}$. Если вектор e_3 направить вдоль оси вращения, то матрица такого преобразования будет иметь вид:

$$R_3 = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix},$$

где знак "+" соответствует собственному вращению, а знак "-" - несобственному.

Теперь перейдем от ортонормированного базиса к базису $\{a_1, a_2, a_3\}$, состоящему из векторов **элементарных трансляций** решетки. Как известно из линейной алгебры, при переходе к новому базису матрица R изменится следующим образом:

$$\tilde{R} = U^{-1} R U,$$

где U - матрица перехода. При таком преобразовании след матрицы остается инвариантным, поэтому мы должны иметь:

$$\text{Tr } \tilde{R} = \text{Tr } R = \pm 1 + 2 \cos \varphi$$

Так как в новом базисе все векторы решетки Браве имеют целочисленные координаты, то все элементы матрицы \tilde{R} , включая и ее след, должны быть целочисленными. Это приводит нас к следующему условию:

$$\pm 1 + 2 \cos \varphi = n, \quad n \in \mathbb{Z}.$$

Из него, в свою очередь, получаем, что

$$\cos \varphi = \cos \frac{2\pi n}{m} = \pm 1, \pm \frac{1}{2}, 0,$$

что совпадает в полученным выше результатом.

Источники: [SF1], & 5.4.1, p. 135, [ТПГ], Гл. VIII, & 2, стр. 94

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Элементы симметрии кристаллов](#)
- [Трехмерные решетки Браве](#)

7.6 Двумерные решетки Браве

В двумерном пространстве существует всего пять типов решеток Браве. Они перечислены в таблице 3.

Таблица 3: Типы двумерных решеток Браве

Система	Тип	Символ	Точечная группа	Параметры решетки
Косоугольная	примитивная	mp	2	$a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$
Прямоугольная	примитивная	op	2mm	$a \neq b, \gamma = 90^\circ$
	центрированная	oc		
Квадратная	примитивная	tp	4mm	$a = b, \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	примитивная	hp	6mm	$a = b, \gamma = 120^\circ$

Эти решетки наглядно показаны на рисунке 11.

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Элементы симметрии кристаллов](#)
- [Трехмерные решетки Браве](#)

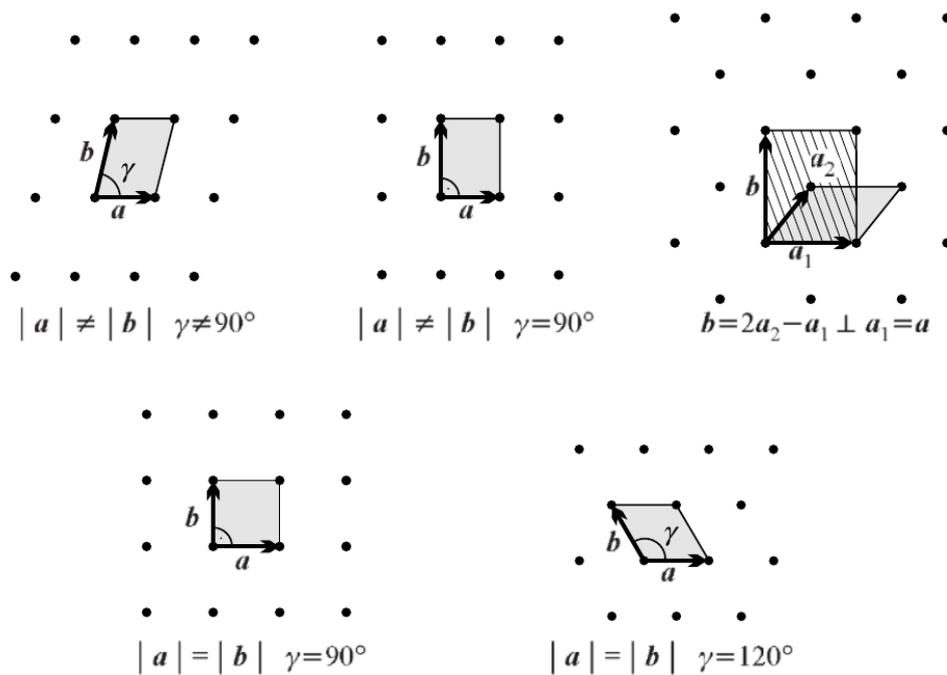


Рис. 11: Типы двумерных решеток Браве

7.7 Трехмерные решетки Браве

Все **решетки Браве** с одной **точечной группой** \mathcal{K} образуют **сингонию** или **кристаллическую систему**. Всего существует **семь** кристаллических систем, по которым распределены четырнадцать типов решеток. Эти типы перечислены в таблице 4.

При изображении решеток Браве принято использовать *параллелепипед Браве*. Параллелепипед Браве - это минимальный по объему инвариантный параллелепипед, т.е. такой, который переходит в себя при всех точечных преобразованиях группы \mathcal{K} . Он является элементарной ячейкой, но его объем, в общем случае, больше, чем объем **примитивной элементарной ячейки**.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Трансляционная симметрия**
- **Элементы симметрии кристаллов**
- **Плотность упаковки структуры**
- **Триклинная система**
- **Моноклинная система**

Таблица 4: Типы решеток Браве в трехмерном пространстве

Система	Тип решетки	Основные векторы
<i>T</i> - Триклинная, S_2	Простая Γ_t	a_1, a_2, a_3 - все разной длины и под произвольными углами
<i>M</i> - Моноклинная, C_{2h}	Простая Γ_m	$a_3 \perp a_1, a_3 \perp a_2$
	С центрированными основаниями Γ_m^b	$2a_3 - a_1 \perp a_1, 2a_3 - a_1 \perp a_2$
<i>O</i> - Ортогональная, D_{2h}	Простая Γ_0	$a_1 \perp a_2 \perp a_3 \perp a_1$
	С центрированными основаниями Γ_0^b	$a_1 \perp a_2 \perp 2a_3 - a_1 \perp a_1$
	Объемоцентрированная Γ_0^v	$a_1 \perp a_2 \perp 2a_3 - a_1 - a_2 \perp a_1$
	Гранецентрированная Γ_0^f	$a_1 \perp 2a_2 - a_1 \perp 2a_3 - a_1 \perp a_1$
<i>Q</i> - Тетрагональная, D_{4h}	Простая Γ_q	$a_1 \perp a_2 \perp a_3 \perp a_1, a_1 = a_2 $
	Объемоцентрированная Γ_q^v	$a_1 \perp a_2 \perp 2a_3 - a_1 - a_2 \perp a_1, a_1 = a_2 $
<i>R</i> - Ромбоэдрическая, D_{3d}	Простая Γ_{rh}	$ a_1 = a_2 = a_3 , \angle a_1 a_2 = \angle a_2 a_3 = \angle a_1 a_3$
<i>H</i> - Гексагональная, D_{6h}	Простая Γ_h	$a_3 \perp a_1, a_3 \perp a_2, \angle a_1 a_2 = 2\pi/3, a_1 = a_2 $
<i>K</i> - Кубическая, O_h	Простая Γ_c	$a_1 \perp a_2 \perp a_3 \perp a_1, a_1 = a_2 = a_3 $
	Гранецентрированная Γ_c^f	$a_1 + a_2 - a_3 \perp a_3 + a_2 - a_1$
		$a_3 + a_2 - a_1 \perp a_1 - a_2 + a_3$
		$a_1 + a_2 - a_3 \perp a_1 - a_2 + a_3$
	Объемоцентрированная Γ_c^v	$a_1 \perp a_2, a_1 \perp 2a_3 - a_2 - a_1 \perp a_2$
		$ a_1 = a_2 = 2a_3 - a_2 - a_1 $

- Ортогональная система
- Тетрагональная система
- Ромбоэдрическая система
- Гексагональная система
- Кубическая система

7.8 Плотность упаковки структуры

Рассмотрим **кристаллы** простых веществ, т.е. такие, которые состоят из атомов одного сорта. Очевидно, что актуальная кристаллическая конфигурация образуется таким образом, чтобы минимизировать энергию кристалла. При поиске такой конфигурации нужно иметь в виду два соображения:

Соображение 1: Если размещать атомы простого вещества в узлах **решеток Браве** разного типа, то энергия полученных конфигураций будет различна и то, какая из них будет наименьшей, зависит от характера химической связи между атомами.

Соображение 2: Минимум энергии для кристалла простого вещества не обязан достигаться в решетке с одноатомным базисом (примеры: углерод - графен/алмаз, кремний и т.п.).

Тем не менее, независимо от характера химической связи, однотипные атомы стараются разместиться в такой конфигурации, чтобы между ними было как можно меньше "пустот". Для поиска таких конфигураций оказывается полезным понятие *плотности упаковки* структуры.

Для определения этой величины необходимо сделать следующее:

- расставить атомы в решетке (не обязательно Браве - см. Соображение 2), представляя их в виде твердых "бильярдных шаров" маленького радиуса
- мысленно одновременно увеличить радиус всех этих шаров до тех пор, пока они не начнут касаться друг друга
- в полученной геометрии вычислить отношение V_{at}/V_{pc} , где V_{at} - объем шаров в пределах одной элементарной ячейки кристалла, а V_{pc} - объем самой элементарной ячейки. Это отношение называется *коэффициентом плотности упаковки* (КПУ) или *плотностью заполнения пространства* для данной конфигурации решетки.

Для наиболее симметричных решеток Браве эти коэффициенты приведены в таблице 5.

Самый большой КПУ достигается для кубической гранецентрированной решетки (ГЦК, англ. FCC) с одноатомным базисом. Довольно неожиданным оказывается то, что ровно такой же коэффициент заполнения можно получить в гексагональной решетке с двухатомным базисом, которая называется гексагональной плотнупакованной решеткой (ГПУ, англ. HCP). Это наводит на мысль о структурной близости

Таблица 5: Коэффициенты плотности упаковки для различных типов решеток с одноатомным базисом

Сингония	Тип решетки	КПУ
Гексагональная	Простая Γ_h	$\pi/(3\sqrt{3}) = 0.605$
Кубическая	Простая Γ_c	$\pi/6 = 0.524$
	Гранецентрированная Γ_c^f	$\pi\sqrt{2}/6 = 0.740$
	Объемцентрированная Γ_c^v	$\pi\sqrt{3}/8 = 0.680$

этих двух конфигураций. Для того, чтобы сходство решеток стало очевидным, рассмотрим послойное построение ГЦК-решетки из бильярдных шаров в **плоскостях** семейства (111). Эти плоскости перпендикулярны главной диагонали куба и атомы в них образуют плоскую гексагональную решетку с осью симметрии **шестого** порядка, которой нет у объемной решетки. Выделим какой-то слой и назовем позиции атомов-шаров этого слоя позициями типа *A*. Если мы положим второй слой поверх первого, то мы должны класть шары в "треугольные" выемки между шарами предыдущего слоя. При этом шары могут сидеть не во всех выемках, а только в половине из них и у нас есть выбор между двумя вариантами - класть шары второго слоя в позиции типа *B* или в позиции типа *C* (см. рисунок 12). Если мы выберем, например, позиции типа *B*, то получится конфигурация, схематически показанная на рисунке 12

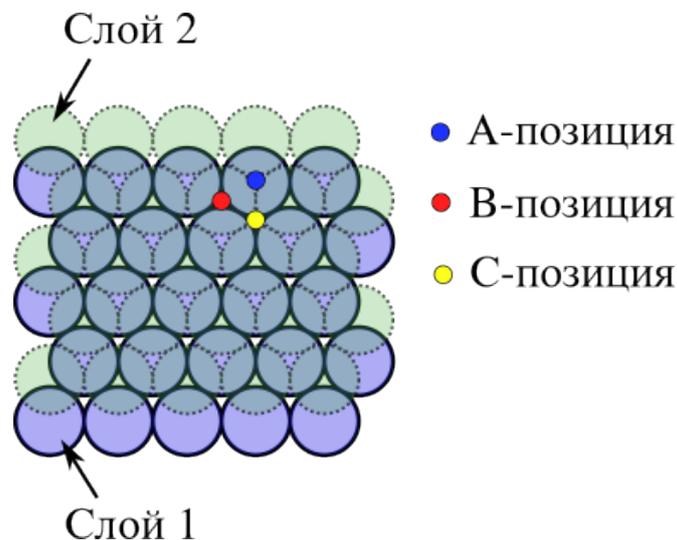


Рис. 12: Схема построения плотноупакованных структур

Далее, при укладке третьего слоя у нас снова возникает две не эквивалентные возможности - класть шары в выемки, расположенные в *A*-позиции или в *C*-позиции. В первом случае шары третьего слоя будут располагаться точно над ша-

рами первого слоя, а во втором - над промежутками, которые остались не занятыми при заполнении второго слоя. При выборе варианта *A* мы получим ГПУ-решетку с **двухатомным базисом**, а при выборе варианта *C* - ГЦК-решетку с **одноатомным базисом**. Схему чередования слоев в ГПУ-решетке можно, таким образом, символически записать как *ABABAB ...*, а в ГЦК-решетке - как *ABCABC ...* Можно получить и более сложные варианты чередования слоев, например упаковка вида *ABACABAC ...* образует, так называемую, двойную ГПУ-решетку (DHCP).

Математики доказали, что способов плотной упаковки шаров (как регулярной, так и нерегулярной) в трехмерном пространстве, кроме описанных выше, не существует. По причине наибольшего КПУ, многие простые вещества кристаллизуются именно в такие или максимально близкие к ним по плотности кристаллические конфигурации.

Это используется здесь:

- **Содержание**

8 Приложения (к лекции 4)

8.1 Определение группы

Группа \mathcal{G} - множество элементов со следующими свойствами:

- Для всех элементов $g \in \mathcal{G}$ определена операция умножения таким образом, что $\forall g_1, g_2 \in \mathcal{G} \exists g_3 \in \mathcal{G} : g_1 \circ g_2 = g_3$. Если для всех элементов группы выполнено $g_1 \circ g_2 = g_2 \circ g_1$, то группа называется *абелевой*
- Для умножения выполнен сочетательный закон: $(g_1 \circ g_2) \circ g_3 = g_1 \circ (g_2 \circ g_3)$
- Среди элементов группы есть один и только один элемент e , который называется *единичным* и который обладает следующим свойством: $\forall g \in \mathcal{G} : g \circ e = e \circ g = g$
- Каждый элемент группы g имеет обратный элемент g^{-1} , такой, что $g \circ g^{-1} = e$.

Дальше мы для простоты знак \circ писать не будем.

Из основных свойств группы следует такое равенство:

$$(g_1 g_2 \cdots g_n)^{-1} = g_n^{-1} \cdots g_2^{-1} g_1^{-1}.$$

Возьмем теперь какой-нибудь один элемент группы g_i и составим всевозможные произведения gg_i , где $g \in \mathcal{G}$. Тогда эти произведения также пробегут всю группу, но в другом порядке. То же самое верно и для комбинации $g_i^{-1}gg_i$. Эти свойства очень полезны при вычислении сумм по всем элементам группы:

$$\sum_{g \in \mathcal{G}} \varphi(g) = \sum_{g \in \mathcal{G}} \varphi(g_i g) = \sum_{g \in \mathcal{G}} \varphi(g g_i) = \sum_{g \in \mathcal{G}} \varphi(g_i^{-1} g g_i)$$

Примеры групп

- $SO(3)$ - группа вращений трехмерного евклидова пространства. Каждое вращение можно задать матрицей 3×3 . Вращения, в общем случае, не коммутируют
- $SO(2)$ - группа вращений двумерного евклидова пространства. Если обозначить вращение на угол φ как $R(\varphi)$, то $R(\varphi_1)R(\varphi_2) = R(\varphi_1 + \varphi_2) = R(\varphi_2)R(\varphi_1)$. То есть, двумерные вращения коммутируют
- S_4 - группа подстановок четырех элементов (1, 2, 3, 4). Содержит $4! = 24$ элемента
- A_4 - группа четных подстановок четырех элементов. Содержит ровно половину элементов из S_4 , поэтому имеет порядок 12
- $Z_2 = \{1, -1\}$ - группа квадратных корней из единицы, групповая операция - обычное умножение
- $Z_N = \{e^{i2\pi j/N} : j = 0, \dots, N - 1\}$ - группа корней N -й степени из единицы
- $U(1)$ - группа комплексных чисел с модулем равным единице: $e^{i\varphi_1} e^{i\varphi_2} = e^{i(\varphi_1 + \varphi_2)}$. Что-то вроде непрерывного предела группы Z_N при $N \rightarrow \infty$, $j \rightarrow \infty$, $j/N = \varphi = \text{const}$
- сложение целых чисел по модулю N : $j \circ k = j + k \pmod N$
- преобразования группы Лоренца:

$$\begin{pmatrix} ct' \\ x' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{ch } \varphi & \text{sh } \varphi \\ \text{sh } \varphi & \text{ch } \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} ct \\ x \end{pmatrix}, \quad \text{th } \varphi = \frac{v}{c}$$

При последовательном применении преобразований из группы Лоренца углы буста φ складываются:

$$\Lambda(\varphi_1)\Lambda(\varphi_2) = \Lambda(\varphi_1 + \varphi_2).$$

- $SL(n, R)$ - специальная линейная группа - группа вещественных матриц $n \times n$ с определителем, равным единице. Если матрицы комплексные, то группа называется $SL(n, C)$. Замкнутость группы по отношению к обычному матричному умножению обеспечивается правилом $\det(AB) = \det(A)\det(B)$.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Преобразования трехмерного пространства**
- **Элементы симметрии кристаллов**
- **Определение подгруппы**
- **Точечные группы**

8.2 Определение подгруппы

Подмножество \mathcal{H} группы \mathcal{G} , которое само образует группу, называется *подгруппой* группы \mathcal{G} . Этот факт обозначают как $\mathcal{H} \subset \mathcal{G}$.

Примеры подгрупп

- $SO(2) \subset SO(3)$
- $S_m \subset S_n, m < n$
- $A_n \subset S_n$
- $Z_2 \subset Z_4$, но $Z_2 \not\subset Z_5$
- $SO(3) \subset SL(3, R)$

Циклические подгруппы

Каждый элемент g имеет *порядок* - степень, при возведении в которую он превращается в единичный: $g^k = e$. Степени элемента образуют *циклическую подгруппу* Z_k , которую называют также *периодом* элемента. Если порядок элемента равен порядку группы, то сама группа совпадает с Z_k .

Теорема Лагранжа

Теорема: Порядок подгруппы всегда является делителем порядка группы.

Определение: Пусть $\mathcal{F} \subset \mathcal{G}$. Пусть $g_1 \in \mathcal{G}, g_1 \notin \mathcal{F}, f \in \mathcal{F}$. Тогда всевозможные произведения $f g_1$ (или $g_1 f$) называются *правым (или левым) классом смежности* элемента g_1 по подгруппе \mathcal{F} (обычные обозначения: $\mathcal{F} g_1$ и $g_1 \mathcal{F}$, соответственно).

Определение: Пусть число элементов подгруппы \mathcal{F} равно n_F , а число элементов группы \mathcal{G} равно h . Тогда число $l_F = h/n_F$ называется *индексом подгруппы*.

Сама группа \mathcal{G} и ее единичный элемент e являются подгруппами \mathcal{G} . Эти подгруппы называются *несобственными*.

Если порядок конечной группы - простое число, то, согласно теореме Лагранжа, у нее есть только несобственные подгруппы.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Преобразования трехмерного пространства**
- **Элементы симметрии кристаллов**

8.3 Точечные группы

Точечная группа - **группа** симметрии конечного набора точек трехмерного пространства. **Элементами** таких групп являются повороты вокруг некоторой оси k на угол $\varphi = 2\pi/n, n \in N, C_k(\varphi)$, и зеркальные повороты, $\sigma_h C_k(\varphi)$, т.е. композиции поворотов вокруг некоторой оси k и отражений в плоскости, перпендикулярной этой оси. Инверсия, i - частный случай зеркального поворота. Сначала классифицируются все группы, не содержащие зеркальных поворотов. Возьмем сферу и рассмотрим, как она движется под действием преобразований группы. При любом повороте две точки сферы остаются на месте, они называются полюсами. Если поворот делался на угол $2\pi/n$, то n называется порядком полюса. При некоторых других поворотах полюса могут не остаться на месте, а перейти в другие полюса, очевидно, такого же порядка. Все полюса, которые получаются из одного путем применения всех возможных поворотов группы, называются звездой полюса. Пусть число полюсов в звезде полюса порядка n равно m . Тогда $mn = N$, где N - порядок группы. Теперь сосчитаем число пар (P, g) , где P - полюс, а g - преобразование группы, отличное от тождественного, которое этот полюс не двигает. С одной стороны, это

число равно $2(N - 1)$ так как каждый поворот имеет по два полюса. С другой стороны это число равно $\sum_k m_k(n_k - 1)$, где k - номер звезды, n_k - ее порядок, а m_k - число полюсов в ней. Но $m_k n_k = N$, поэтому приходим к тому что

$$2 - \frac{2}{N} = \sum_k \left(1 - \frac{1}{n_k}\right).$$

Из этого легко получить все варианты устройства собственных точечных групп (без зеркальных поворотов/ротоинверсий), они перечислены в таблице 6.

Таблица 6: Собственные точечные группы

Обозначение	Число звезд (их порядок)	Порядок	Международное обозначение
C_n - пирамида	2 (n)	n	n
D_n - призма	3 (2, 2, n)	$2n$	$n22$ n -чет. и $n2$ n -нечет
T - тетраэдр	3 (2, 3, 3)	12	23
O - куб	3 (2, 3, 4)	24	432
I - икосаэдр	3 (2, 3, 5)	60	235

Фигуры симметрии этих групп показаны на рисунке 13.

Теперь расклассифицируем несобственные точечные группы. Пусть $A_1 \dots A_p$ - собственные преобразования группы, а $B_1 \dots B_q$ - несобственные. Так как последовательное умножение всех преобразований на одно из B - преобразований должно снова давать все B - преобразования, то $p = q$. Кроме того, заметим, что все A - преобразования образуют одну из перечисленных ранее собственных групп. Предположим, что среди B - преобразований есть инверсия i . Тогда все B - преобразования имеют вид $B_j = iA_j$ и группа является прямым произведением группы инверсии и группы A : $G = A \times C_I$. Если среди B -преобразований инверсии нет, то все они имеют вид $B_j = iM_j$, где M_j - некоторые вращения (отличные, вообще говоря, от A - вращений). Заметим, что произведения $B_i \circ B_j = M_i \circ M_j$ являются собственными преобразованиями, поэтому должны входить в число A - преобразований. Далее, произведения $iM_j \circ A_i$ - несобственные, поэтому должны входить в число B - преобразований, а значит произведения $M_j \circ A_i$ входят в число M -преобразований. Таким образом A - и M - преобразования вместе образуют одну из собственных точечных групп порядка $2p$. Поэтому несобственные группы без инверсии можно обозначить (G, A) , где G - группа порядка $2p$, образованная из вращений входящих в состав B - преобразований и A - вращений. Мы, таким образом, приходим к классификации несобственных групп, приведенной в таблице 7:

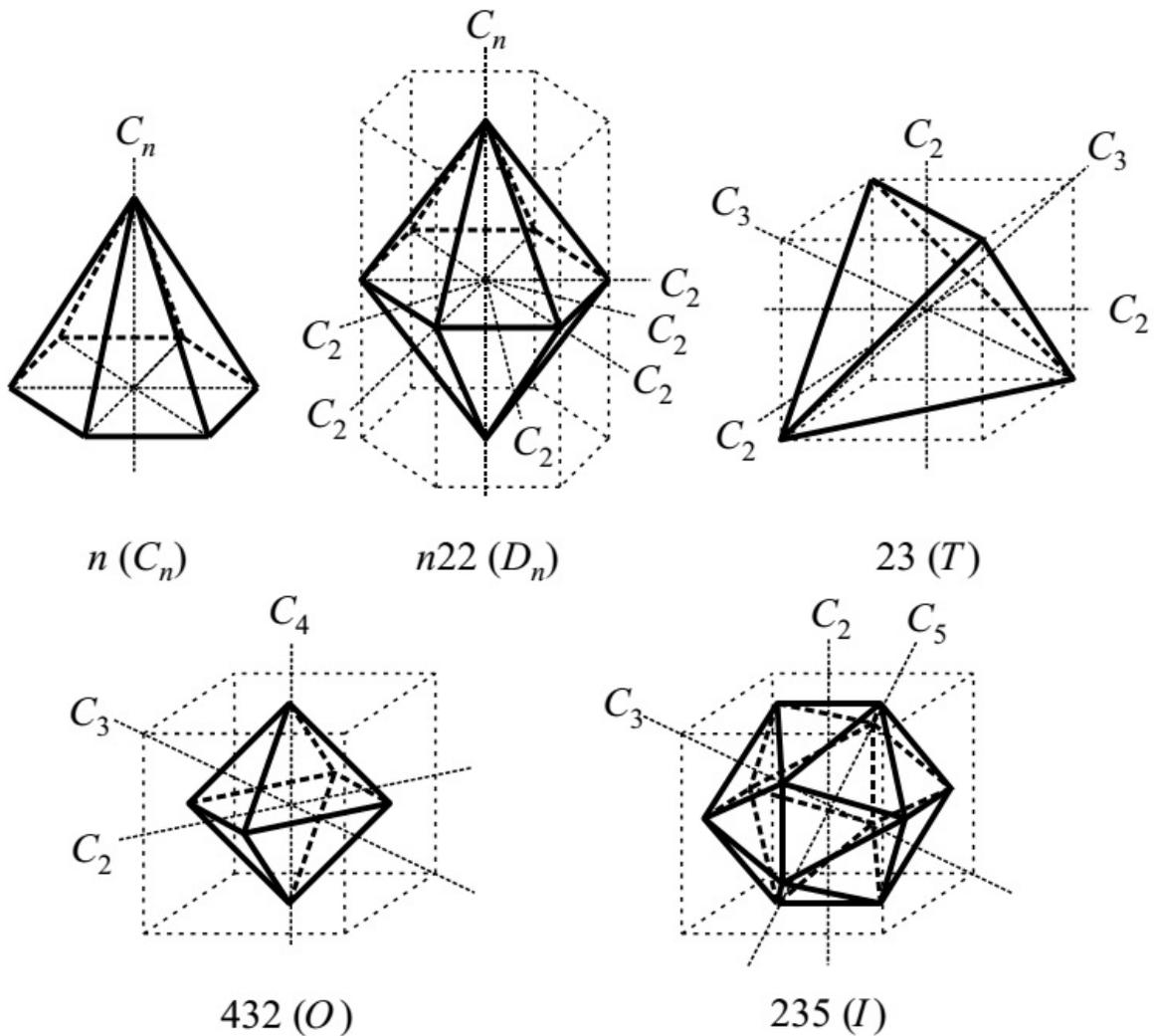


Рис. 13: Фигуры симметрии собственных точечных групп

Соответствующие фигуры симметрии показаны на рисунке 14.

Международные обозначения

В международной системе обозначений перечисляются только такие операции:

- вращение на угол $2\pi/n$, n - целое число
- отражение в плоскости
- ротоинверсия - комбинация поворота на некоторый угол и инверсии. При этом ни инверсия, ни поворот могут не входить в группу!

Международное обозначение состоит из цифр, букв m , букв n , черточек над

Таблица 7: Несобственные точечные группы

Обозначение	Число элементов	Международный символ
$C_{nh} = C_n \times C_I$	$2n$	$n/m, n\text{-чет.}, \overline{2n}, n\text{-нечет.}$
$D_{nh} = D_n \times C_I, n\text{-чет.}$	$4n$	n/mmm
$D_{nd} = D_n \times C_I, n\text{-нечет.}$	$4n$	$\overline{n}m$
$T_h = T \times C_I$	24	$m\overline{3}$
$O_h = O \times C_I$	48	$m\overline{3}m$
$I_h = I \times C_I$	120	$m\overline{3}5$
$S_{2n} = (C_{2n}, C_n)$	$2n$	$\overline{2n}, n\text{-чет.}, \overline{n}, n\text{-нечет.}$
$C_{nv} = (D_n, C_n)$	$2n$	$nmm, n\text{-чет.}, nm, n\text{-нечет.}$
$D_{nd} = (D_{2n}, D_n), n\text{-чет.}$	$4n$	$(\overline{2n})2m$
$D_{nh} = (D_{2n}, D_n), n\text{-нечет.}$	$4n$	$(\overline{2n})2m$
$T_d = (O, T)$	24	$\overline{4}3m$

некоторыми из символов и косой черты, за которой всегда стоит буква m . Расшифровка символов такова:

- Если над буквами нет черточек, то группа собственная - инверсии и ротоинверсии в ней нет
- Если в обозначении есть буква n , то в группе есть ось n -го порядка, при этом n может быть любым.
- Если в обозначении есть цифра, то в группе есть ось соответствующего порядка
- Если есть цифра/буква n с чертой, то в группе есть ось ротоинверсии соответствующего порядка.
- Если после цифры стоит наклонная черта с буквой m , то в группе есть ось соответствующего порядка и перпендикулярная ей плоскость отражения.
- Если после цифры стоит буква m , то есть плоскость отражения содержащая соответствующую ось.
- Если буква m стоит не после цифры, то есть плоскость отражения под углом к осям вращения.
- (???) Если после цифры x стоит цифра 2, то ось второго порядка перпендикулярна оси, обозначенной цифрой x .

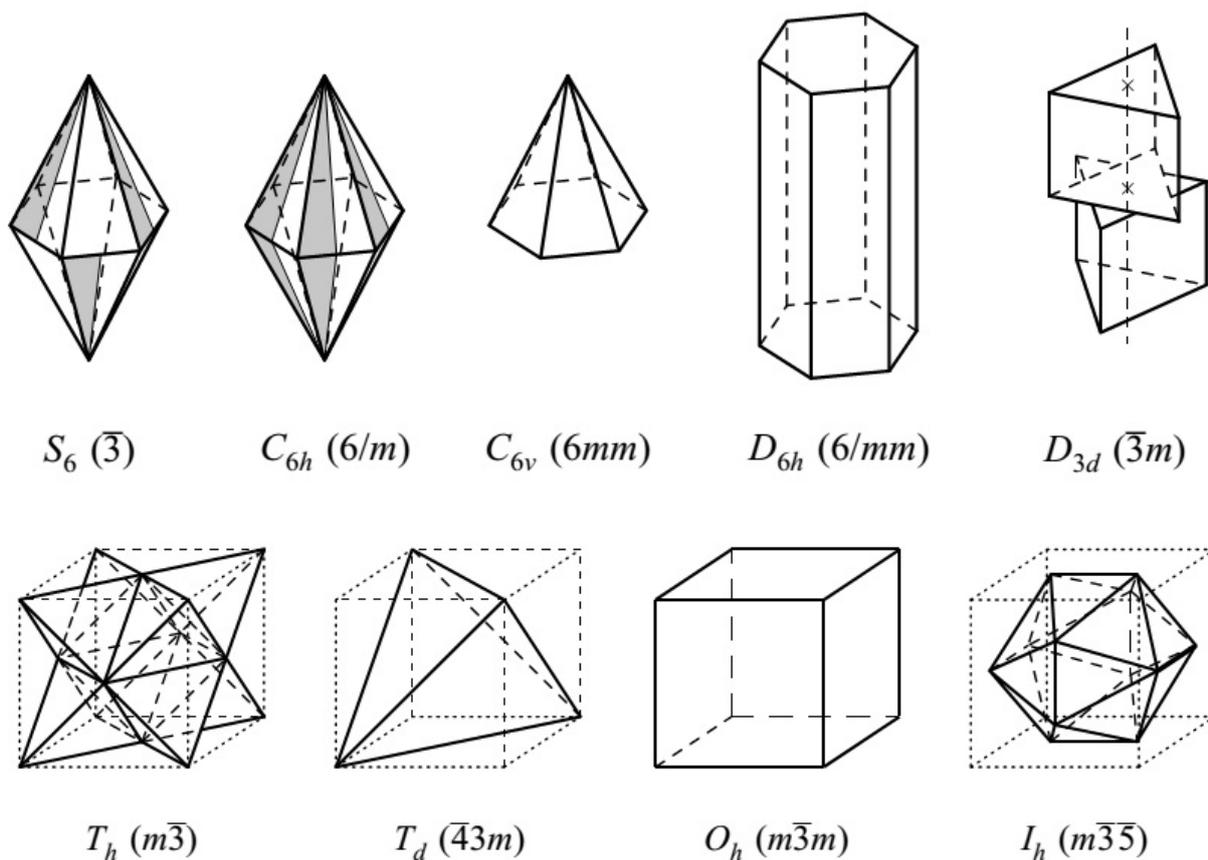


Рис. 14: Фигуры симметрии несобственных точечных групп

- Если одна и та же цифра/буква встречается несколько раз, то в группе есть несколько семейств неэквивалентных (т.е. не переходящих друг в друга при применении других операций симметрии) осей одинакового порядка или плоскостей отражения.

Источник: [ТПГ], Гл. VI, & 2, стр. 66

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Элементы симметрии кристаллов](#)
- ["Великая кристаллографическая теорема"](#)
- [Трехмерные решетки Браве](#)
- [Триклинная система](#)
- [Моноклинная система](#)

- Ортогональная система
- Тетрагональная система
- Ромбоэдрическая система
- Гексагональная система
- Кубическая система

8.4 Кристаллические классы

Всего существует 32 кристаллических класса. Каждый класс может присутствовать в разных системах, но обычно класс относят к системе с наименьшей симметрией, в которой он впервые появляется. Схема распределения классов по системам показана в таблице 8.

Таблица 8: Распределение кристаллических классов по системам

Система	Классы
Триклинная	e, S_2
Моноклинная	$C_s = C_{0h}, C_2, C_{2h}$
Ромбическая	C_{2v}, D_2, D_{2h}
Тетрагональная	$S_4, D_{2d}, C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h}$
Ромбоэдрическая	$C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}$
Гексагональная	$C_{3h}, D_{3h}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}$
Кубическая	T, T_h, T_d, O, O_h

Кристаллы ромбоэдрических классов с гексагональной решеткой Браве относят к ромбоэдрической системе.

Это используется здесь:

- Содержание
- Элементы симметрии кристаллов
- Трехмерные решетки Браве

8.5 Триклинная система

- Группа симметрии: S_2
- Решетка Браве показана на рисунке 15

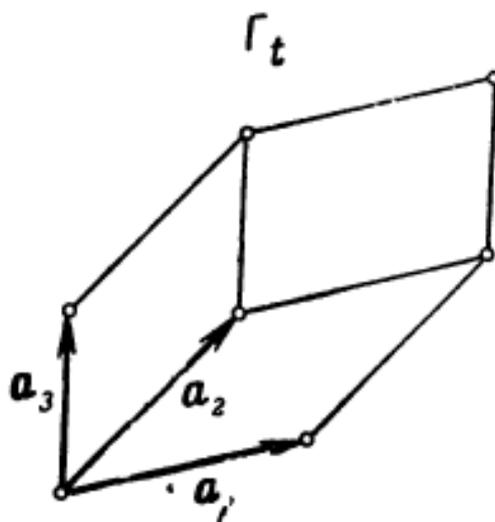


Рис. 15: Решетка Браве триклинной сингонии

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Трёхмерные решетки Браве**

8.6 Моноклинная система

- **Группа симметрии:** C_{2h}
- **Решетка Браве** показана на рисунке 16

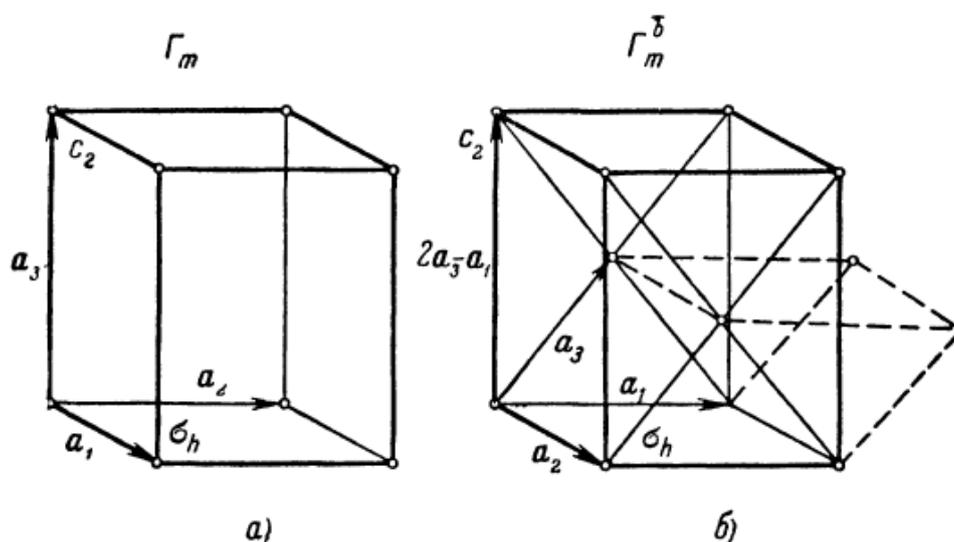


Рис. 16: Решетки Браве моноклинной сингонии

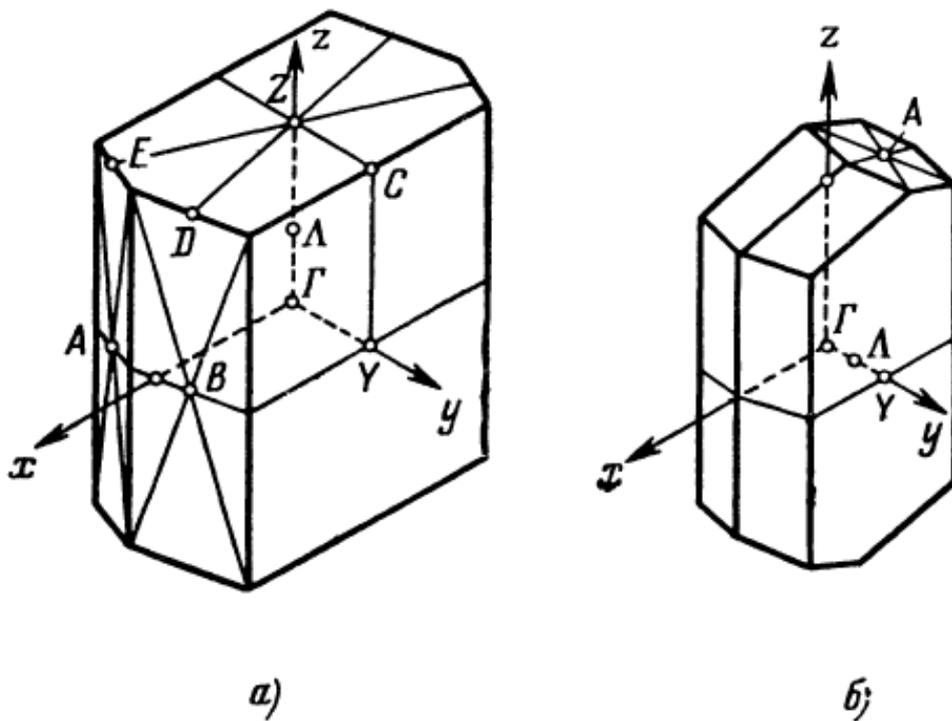


Рис. 17: Зоны Бриллюэна для решеток моноклинной сингонии

- Зона Бриллюэна показана на рисунке 17

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Трехмерные решетки Браве](#)

8.7 Ортогональная система

- [Группа симметрии: \$D_{2h}\$](#)
- [Решетка Браве](#) показана на рисунке 18
- Зона Бриллюэна показана на рисунке 19

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Трехмерные решетки Браве](#)

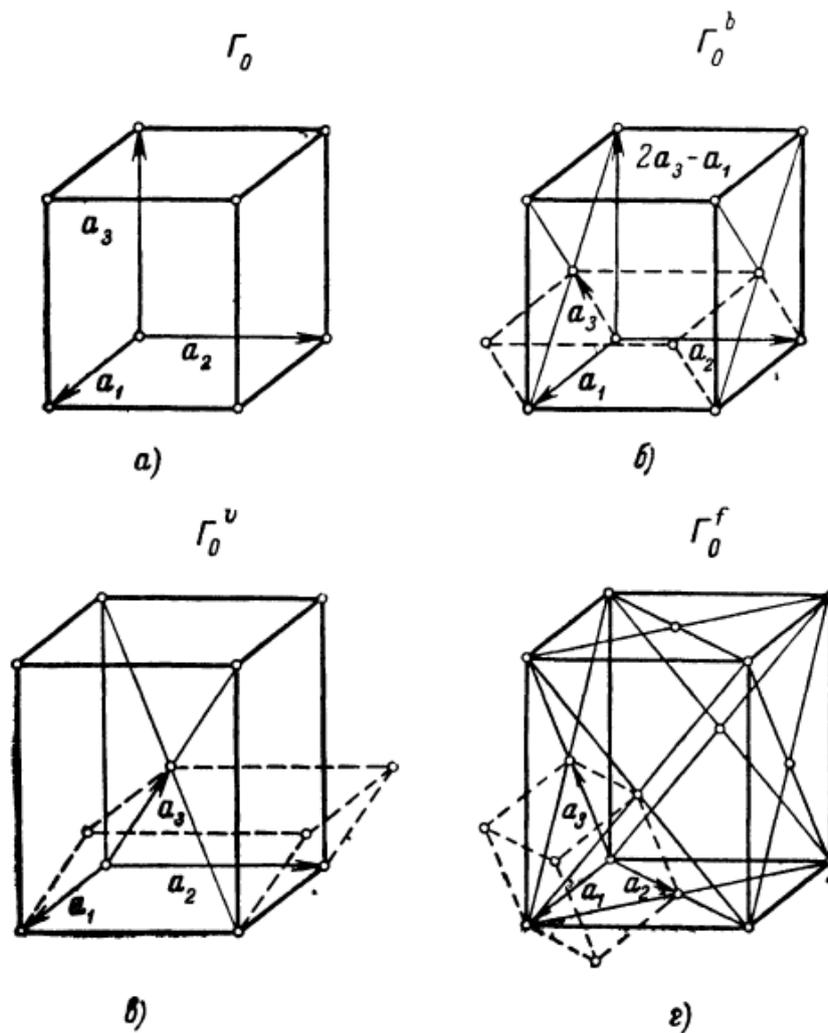


Рис. 18: Решетки Браве ортогональной сингонии

8.8 Тетрагональная система

- **Группа симметрии:** D_{4h}
- **Решетка Браве** показана на рисунке 20
- Зона Бриллюэна показана на рисунке 21

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Трехмерные решетки Браве**

8.9 Ромбоэдрическая система

- **Группа симметрии:** D_{3d}

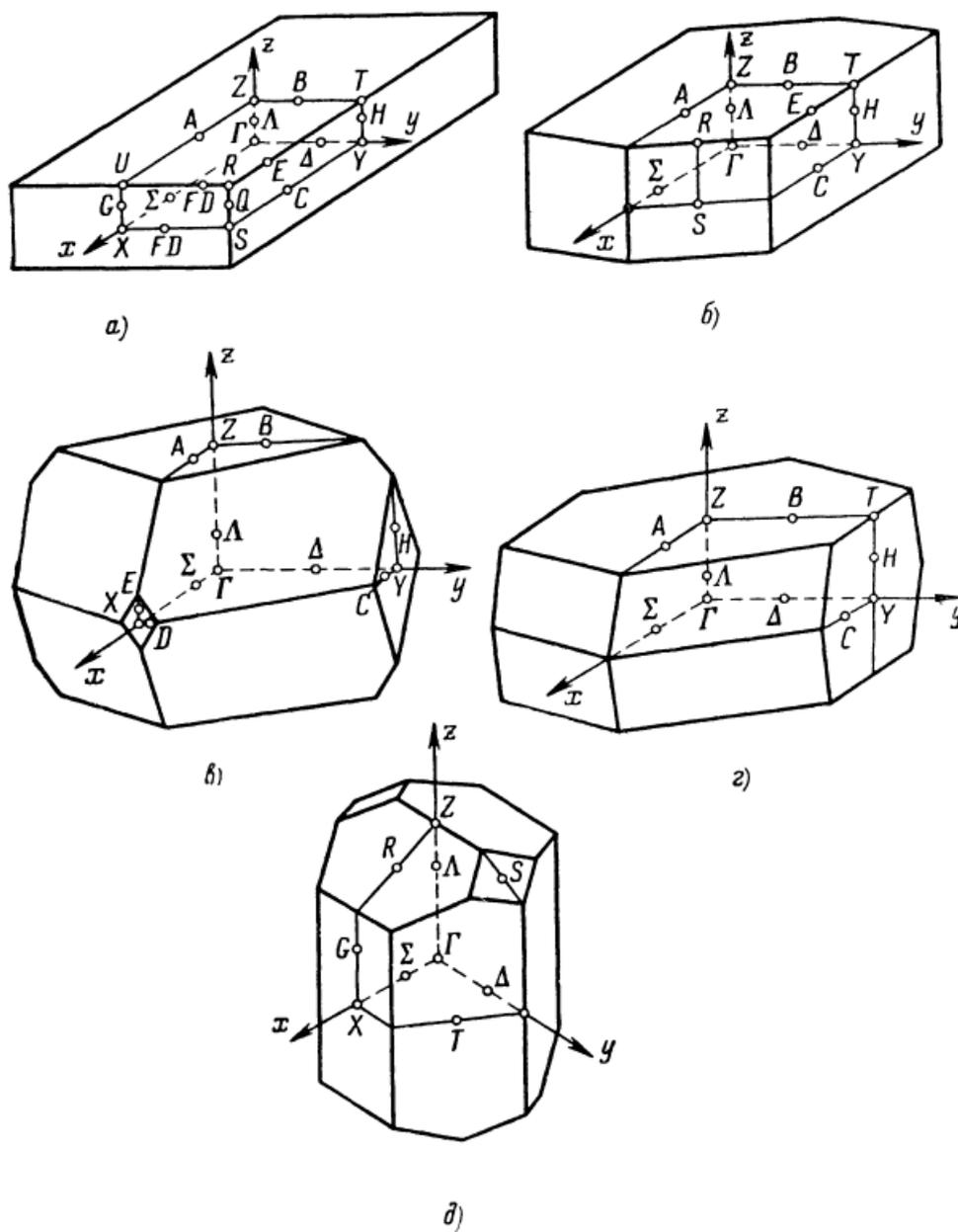


Рис. 19: Зоны Бриллюэна для решеток ортогональной сингонии

- **Решетка Браве** показана на рисунке 22
- Зона Бриллюэна показана на рисунке 23

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Трехмерные решетки Браве**

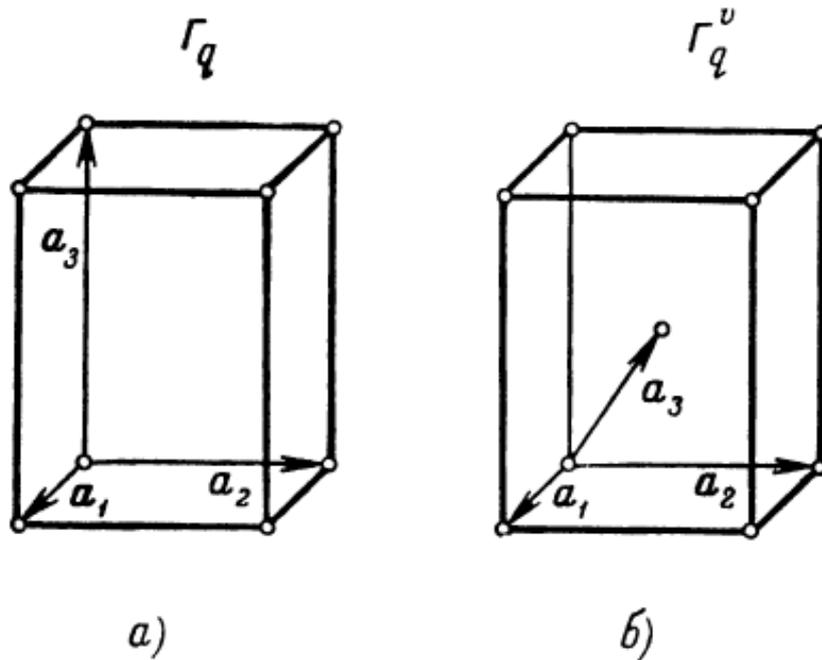


Рис. 20: Решетки Браве тетрагональной сингонии

8.10 Гексагональная система

- **Группа симметрии:** D_{6h}
- **Решетка Браве** показана на рисунке 24
- Зона Бриллюэна показана на рисунке 25

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Трехмерные решетки Браве**
- **Плотность упаковки структуры**

8.11 Кубическая система

- **Группа симметрии:** O_h
- **Решетка Браве** показана на рисунке 26
- Зона Бриллюэна показана на рисунке 27

Это используется здесь:

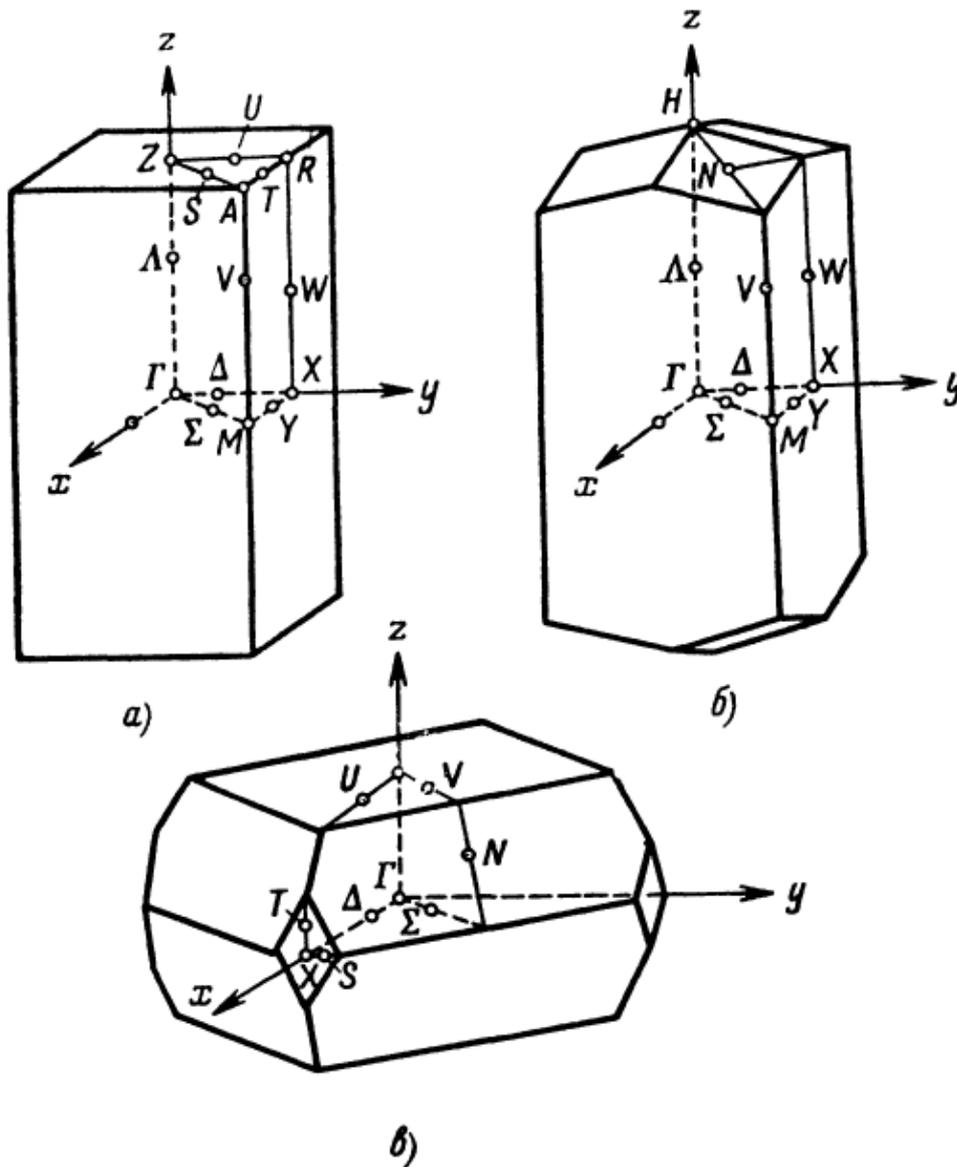


Рис. 21: Зоны Бриллюэна для решеток тетрагональной сингонии

- Содержание
- Трехмерные решетки Браве
- Плотность упаковки структуры

9 К лекции 5

9.1 Дефекты кристаллических решеток

Реальные кристаллы неизбежно имеют дефекты решетки, как бы тщательно они не выращивались. Эти дефекты имеют влияние на все свойства материала, но

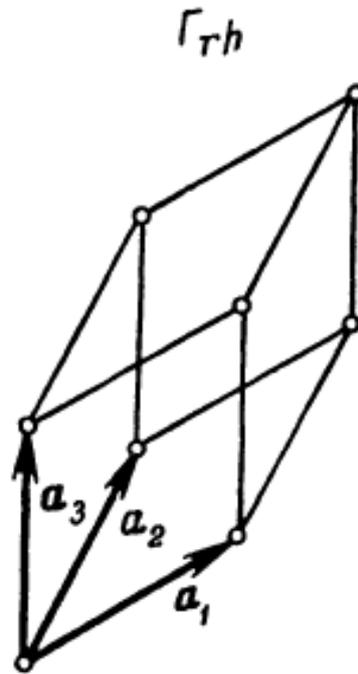


Рис. 22: Решетка Браве ромбоэдрической сингонии

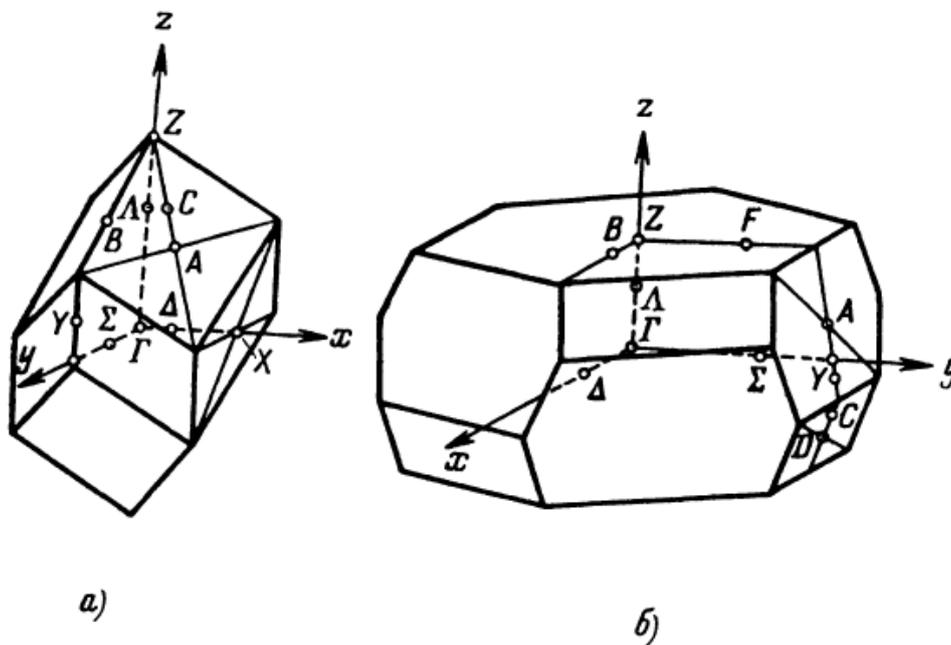


Рис. 23: Зоны Бриллюэна для решеток ромбоэдрической сингонии

не в равной степени. Механические и упругие свойства зависят от дефектов сильнее, чем магнитные или электрические свойства. Механические свойства особенно чувствительны не только к количеству, но и к характеру дефектов.

Самый простой источник дефектов - изотопы. Они не влияют на макроскопические свойства, но сильно меняют, например, характеристики рассеяния нейтронов.

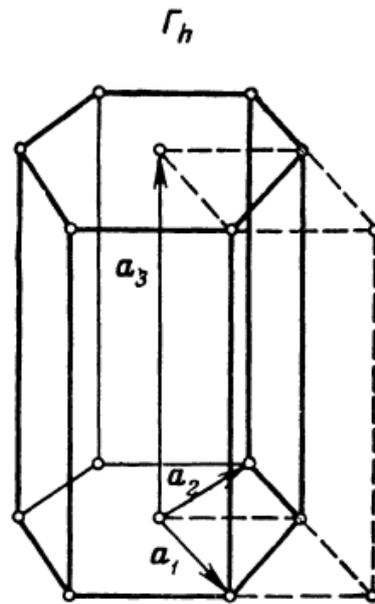


Рис. 24: Решетка Браве гексагональной сингонии

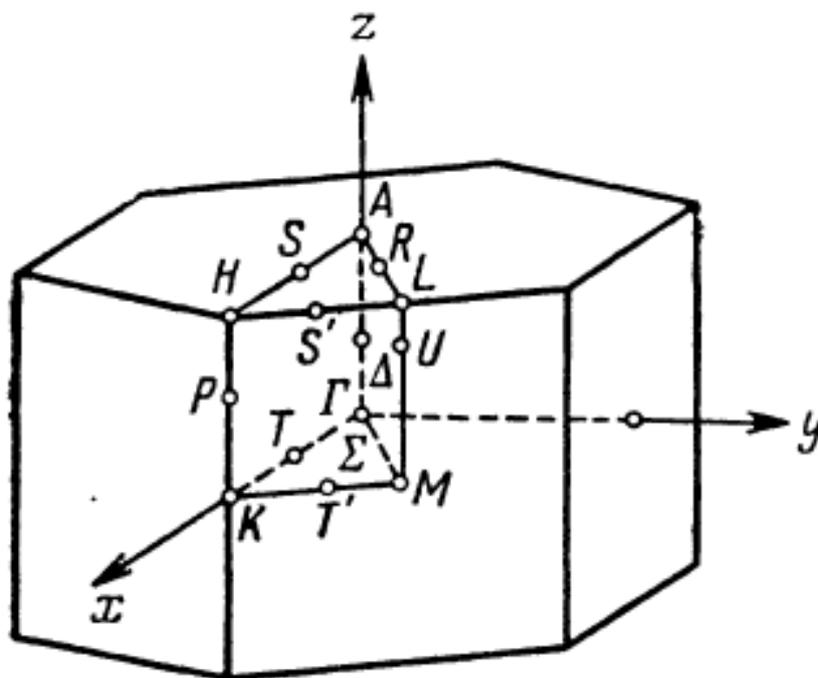


Рис. 25: Зона Бриллюэна для решетки гексагональной сингонии

Следующий пример - примеси. От них невозможно избавиться на 100%. Иногда их вносят преднамеренно для модификации свойств кристалла. Такой процесс называется *легированием*, а примеси называют *легирующими*. Самый простой вид примеси - примесь замещения. Она располагается на месте атома кристаллической решетки. Ее наличие приводит к искажению решетки.

Более интересны дефекты расположения атомов самого кристалла. Их можно

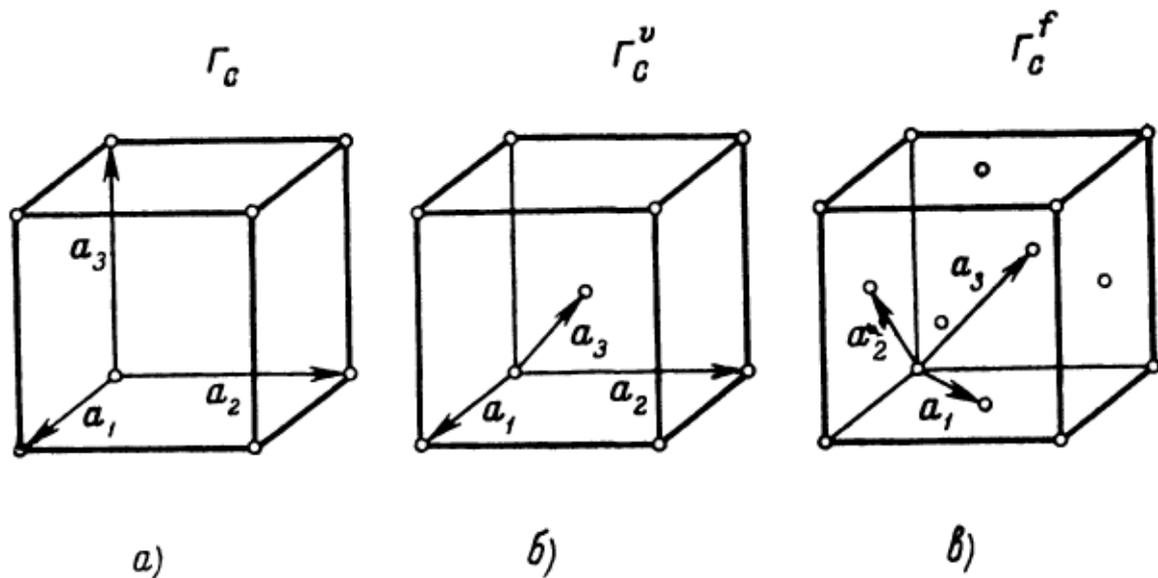


Рис. 26: Решетки Браве кубической сингонии

разделить на следующие типы:

- **Точечные дефекты** - занимают несколько постоянных решетки в трех измерениях
- **Линейные дефекты** - занимают несколько постоянных решетки по двум направлениям, но могут простираются на весь кристалл в третьем
- Планарные (интерфейсные) дефекты - простираются на несколько постоянных решетки в одном направлении и неограниченно в двух других
- Объемные дефекты - макроскопические трехмерные области, отличающиеся от окружения

Это используется здесь:

- **Содержание**

9.2 Точечные дефекты

Вакансии и междоузлия

В случае вакансии атом из узла перепрыгивает в другую регулярную позицию, оставляя пустое место.

Междоузлие - атом садится в промежуток между другими атомами.

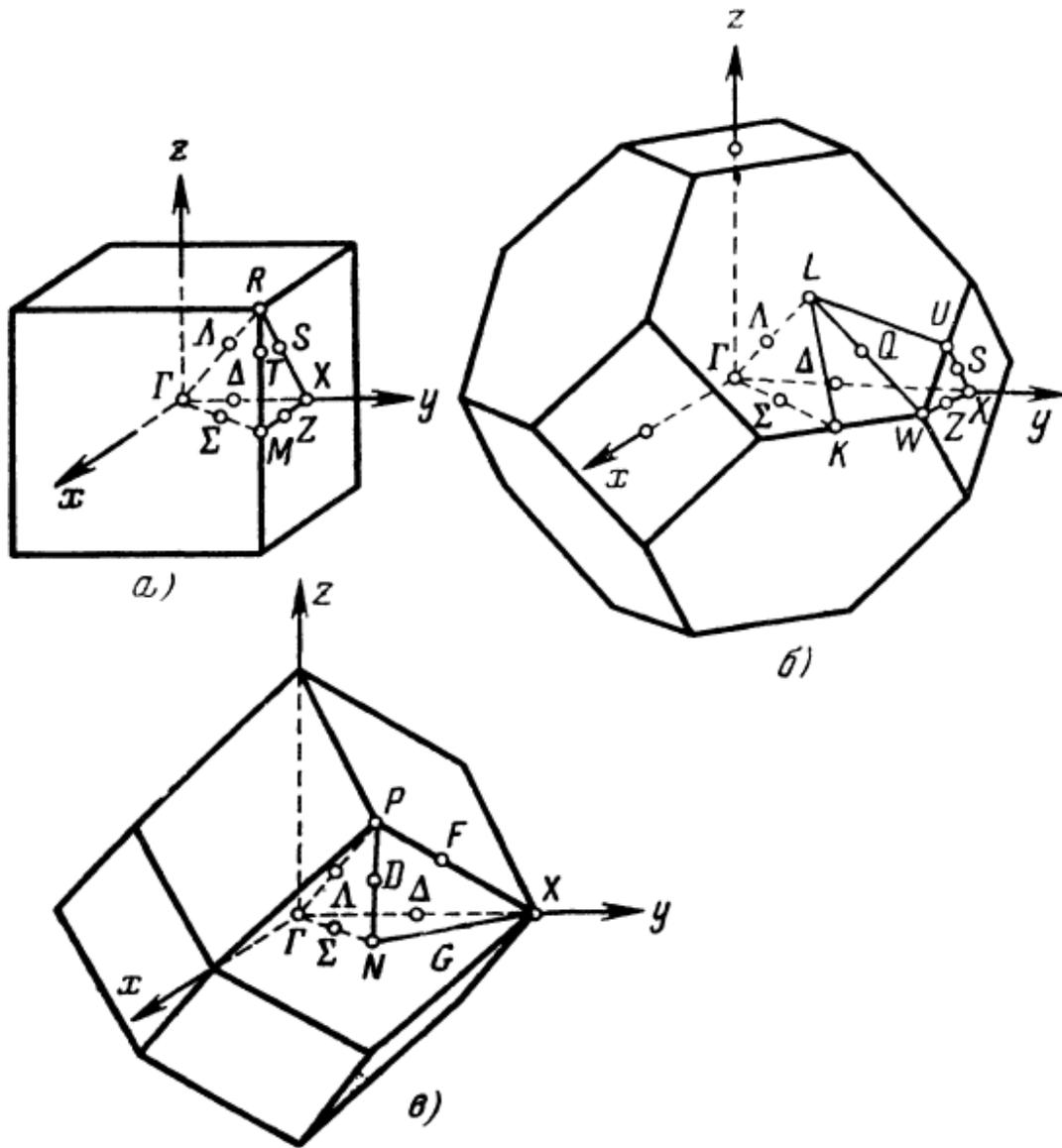


Рис. 27: Зоны Бриллюэна для решеток кубической сингонии

Пусть у нас есть N атомов кристалла и $n \ll N$ из них покинули свои места. Будем считать, что эти атомы диффундировали на поверхность образца. Если энергия образования одной вакансии ϵ_0 , то общая энергия кристалла с вакансиями будет $E = E_0 + n\epsilon_0$. Появление вакансий связано с увеличением объема образца, которое может быть измерено. Типичные энергии $\epsilon_0 \simeq 0.7 - 1$ эВ.

При конечных температурах увеличение энергии кристалла компенсируется увеличением энтропии:

$$S_{\text{config}} = k_B \ln C_{N+n}^n = k_B \ln \frac{(N+n)!}{N!n!},$$

где C_n^k - биномиальный коэффициент. Если n велико, то можно использовать формулу Стирлинга:

$$\ln n! = \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi) + O(1).$$

В результате получим такую асимптотическую оценку:

$$S_{\text{config}} \approx k_B N \ln \frac{N+n}{N} + k_B n \ln \frac{N+n}{n}.$$

К этой энтропии нужно добавить энтропию S_0 идеального кристалла при конечной температуре.

При постоянном давлении термодинамическое равновесие **определяется** минимумом энергии Гиббса:

$$\mathcal{G} = \mathcal{E} - TS + pV.$$

Если пренебречь эффектом деформации решетки вокруг вакансии, то изменение объема кристалла при образовании n вакансий будет $\Delta V = nv_0$, где v_0 - удельный объем в расчете на один атом. Таким образом, мы можем записать:

$$\begin{aligned} G \approx E_0 + n\varepsilon_0 - TS_0 - k_B T N \ln \frac{N+n}{N} \\ - k_B T \ln \frac{N+n}{n} + p(N+n)v_0. \end{aligned}$$

Равновесная конфигурация определится путем дифференцирования по числу дефектов:

$$\partial_n \mathcal{G} \approx \varepsilon_0 - k_B T \ln \frac{N+n}{n} + pv_0 = 0.$$

Отсюда следует, что

$$n = N e^{-(\varepsilon_0 + pv_0)/(k_B T)}.$$

Так как в реальности $pv_0 \ll \varepsilon_0$, то мы приходим к такому результату:

$$n = N e^{-\varepsilon_0/(k_B T)}.$$

При быстром охлаждении (*закалке*) образца вакансии можно "заморозить", а при отжиге - вернуть их равновесную концентрацию. Вакансии вносят вклад в тепловое расширение наряду с увеличением постоянной решетки.

Если есть несколько типов вакансий, то для концентрации вакансий каждого типа мы будем иметь:

$$n_i = N e^{-\varepsilon_i / (k_B T)}.$$

Доминировать будут те, которые имеют самую низкую энергию образования.

Между атомными оболочками есть довольно много пространства. Его не одинаково много в различных частях элементарной ячейки. Соответственно этому есть только определенные места, где может сидеть дополнительный атом. Обычно это достаточно симметричные позиции. С образованием междоузлий связана большая энергия и большее увеличение объема кристалла. Измерить энергию образования более сложно, но она оказывается примерно в вдвое больше энергии образования вакансий. Соответственно, концентрация междоузлий гораздо ниже, чем вакансий. Часто образуются пары междоузлий, когда свободное пространство в симметрично расположенных позициях занимают два и более атомов, а в регулярной позиции между ними атома нет. Такие дефекты называются *расщепленными междоузлиями*. Энергия такой конфигурации оказывается ниже, чем энергия одного дополнительного атома. Возможны и более сложные случаи, когда вместо N атомов образуется цепочка из $N + 1$ атомов в определенном направлении. Однако, энергия таких конфигураций намного больше, чем для расщепленных междоузлий и они редки.

Парные точечные дефекты

Выше мы считали, что вакансии и междоузлия возникают независимо, но это не совсем так - атом из вакансии часто садится в междоузлие неподалеку, а не диффундирует на границу кристалла. Особенно важным этот эффект оказывается в ионных кристаллах - на месте вакансии остается нескомпенсированный заряд и чтобы сохранить электронейтральность рядом должен быть компенсирующий дефект. Так образуются вакансии Шоттки и Френкеля.

Оценки концентрации полученные выше теперь не применимы, так как вакансии больше не являются независимыми. Теперь их концентрации должны подчиняться условию:

$$\sum_i q_i n_i = 0,$$

где q_i - заряд иона типа i . При минимизации энергии Гиббса теперь можно использовать метод множителей Лагранжа:

$$\mathcal{G} \rightarrow \mathcal{G} + \lambda \sum_i q_i n_i.$$

Условие минимума дает:

$$n_i = N_i \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_i + \lambda q_i}{k_B T} \right\}.$$

Множитель λ должен быть определен из условия нейтральности:

$$\sum_i q_i N_i \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_i + \lambda q_i}{k_B T} \right\} = 0.$$

Для простоты рассмотрим случай, когда есть только два типа ионов с зарядами $q_1 = +q$ и $q_2 = -q$. Пусть энергии образования вакансий для них ε_{\pm} . Тогда условие нейтральности приводит к такому значению λ :

$$\lambda = \frac{\varepsilon_+ + \varepsilon_-}{2}.$$

Для концентраций будем иметь:

$$n_{\pm} = N \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_+ + \varepsilon_-}{2k_B T} \right\}.$$

Типичные значения средней энергии образования пары оказываются много меньше энергии связи ионной пары: ~ 2 эВ против ~ 10 эВ. Движение заряженных вакансий приводит к появлению проводимости, но удельные сопротивления велики $\sim 10^2 - 10^8 \Omega \cdot \text{см}$.

Так как вакансии в ионных кристаллах заряжены, то вокруг них могут образоваться связанные состояния электронов. Такие вакансии с электроном называются *центрами окраски* или *F*-центрами. Если электрона два, то это *M*-центры, если три, то *R*-центры. Они поглощают свет специфической длины волны, чем определяют цвет кристалла.

Если атом из вакансии переходит в соседнее междоузлие, то это дефект Френкеля. Рассуждая также, как и раньше, можно найти концентрацию дефектов Френкеля при конечной температуре:

$$n = \sqrt{N N_{\text{int}}} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_0}{2k_B T} \right\},$$

где N_{int} - количество доступных междоузлий в решетке.

Могут быть также и *антисайт-дефекты*, когда два соседних атома просто меняются местами. В ионных кристаллах они имеют большую энергию, но в интерметаллических соединениях такие дефекты встречаются. Особенно важны такие

дефекты в легированных полупроводниках.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Дефекты кристаллических решеток**

9.3 Линейные дефекты

Такие дефекты образуются при сдвиге слоев кристалла. Большинство атомов снова занимают регулярные позиции, но вблизи определенных линий - нет. Образуются дислокации. Они могут образовываться при механических деформациях и при при росте кристаллов.

Энергия таких дислокации сильно превосходит энергию точечных дефектов и они не образуются тепловым образом, а, в основном, механически. Образование дислокация сильно зависит от условий роста. В чистом кремнии или германии их может быть $\sim 10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$. В металлах $\sim 10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

Образование дислокаций удобно описать при помощи процесса Вольтерра. Представим, что мы сделали разрез, на определенную глубину в толщу кристалла. Граница этого разреза внутри кристалла называется *линией дислокации* (далее ЛД). Следующим шагом разрезанные части смещаются друг относительно друга с образованием упругой деформации возле линии дислокации. Вдали от ЛД решетка по обе стороны разреза почти не деформирована и атомы совмещаются обратно в регулярную решетку.

Если смещение в плоскости разреза, но перпендикулярно ЛД, то это краевая дислокация. Если смещение вдоль ЛД, то это *винтовая дислокация* или *дислокация Бюргерса*. Если обойти дислокацию в плоскости, перпендикулярной ЛД по кругу, то мы попадем в соседний атомный слой. Если делать так много раз, то мы будем двигаться по спирали вдоль ЛД.

Если ЛД не прямая, то возникают сложные *смешанные дислокации*.

Для характеристики дислокации нужно задать ЛД и величину вектора смещения, необходимого для ее образования в конструкции Вольтера. Но в реальности никакого разреза не происходит и Бюргерс предложил более надежный способ однозначного определения смещений:

- асоциируем с ЛД вектор направления
- выбираем точку решетки S вдали от дислокации

- начиная с S идем от узла к узлу решетки, оставаясь все время в пределах слоя, где локальный порядок расположения атомов почти не нарушен
- ЛД нужно обходить против часовой стрелки, если смотреть из конца выбранного вектора направления
- делаем одинаковое число шагов лево-право и верх-низ. В результате образуется контур Бюргера. В идеальном кристалле он приведет нас обратно в точку S .
- Если есть дислокация, то после обхода по контуру Бюргера в плоскости, перпендикулярной ЛД мы будем попадать все время в одну и ту же точку $F \neq S$, независимо от выбора контура. Вектор решетки, который смотрит из F в S называется вектором Бюргера дислокации.
- вектор Бюргера остается постоянным даже если ЛД не прямая, а поворачивает в кристалле и в одной области имеется винтовая дислокация, а в другой - краевая

Вектор Бюргера - топологическая характеристика кристалла. Он не может изменяться непрерывно, поэтому линейные дислокации должны либо выходить на границы кристалла, либо их ЛД должна быть замкнутой - она не может заканчиваться внутри кристалла. Верно даже более общее утверждение - если дислокация с ВБ b разделяется на две с векторами b_1 и b_2 , то должен выполняться "закон сохранения":

$$b = b_1 + b_2.$$

За эти свойства линейные дефекты часто называют *топологическими*.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Дефекты кристаллических решеток**

10 Приложения (к лекции 5)

10.1 Условия равновесия и устойчивости ТД систем

Рассмотрим макроскопически бесконечно малое изменение состояния термодинамической (ТД) системы, при котором параметры системы испытывают беско-

нечто малые приращения:

$$\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E} + d\mathcal{E}, S \rightarrow S + dS, \theta \rightarrow \theta + d\theta, V \rightarrow V + dV, \dots$$

Если такой переход квазистатический, то, согласно I и II началам:

$$\theta dS = d\mathcal{E} + pdV + A da - \mu dN,$$

где a - дополнительные внешние поля.

Для неквазистатического перехода $\delta Q' < \delta Q$ и $\delta W' < \delta W$. Выражение для неквазистатической работы $\delta W'$ можно записать в виде:

$$\delta W' = p' dV,$$

где p' - неравновесное значение давления, которое может значительно отличаться от равновесного. По аналогии мы можем ввести также величины A' и μ' . С их использованием второму началу для **неравновесных процессов** можно придать такую форму:

$$\theta dS > \delta Q' = d\mathcal{E} + p' dV + A' da - \mu' dN.$$

Представим теперь, что мы зафиксировали систему адиабатически, т.е. создали такую ситуацию, что $d\mathcal{E} = 0$, $dV = 0$, $da = 0$, $dN = 0$. Тогда для нестатического процесса будем иметь:

$$(dS)_{\mathcal{E}VaN} > 0, S_{\max} = S(\mathcal{E}, V, a, N).$$

Это ведет к тому, что в состоянии равновесия должны быть верны следующие условия:

$$(\delta S)_{\mathcal{E}VaN} = 0, (\delta^2 S)_{\mathcal{E}VaN} < 0.$$

Вариация должна осуществляться по тем параметрам, которые при указанных фиксированных условиях могут принимать неравновесные значения.

Теперь рассмотрим такую фиксацию: $d\theta = 0$, $dV = 0$, $da = 0$, $dN = 0$. В таком случае $\delta W' = 0$, $\mu' \delta N = 0$ и мы получаем следующее:

$$[\theta dS > d\mathcal{E}]_{\theta VaN}.$$

Если учесть определение свободной энергии $\mathcal{F} = \mathcal{E} - \theta S$, то неравенство можно

переписать так:

$$[d(\mathcal{E} - \theta S)]_{\theta V a N} = (d\mathcal{F})_{\theta V a N} < 0$$

Это означает, что в равновесии свободная энергия (при выбранной фиксации параметров!) минимальна, т.е.:

$$(\delta\mathcal{F})_{\theta V a N} = 0, (\delta^2\mathcal{F})_{\theta V a N} > 0.$$

Если наложить условия $d\theta = 0$, $dV = 0$, $da = 0$, $d\mu = 0$, то $\mu = \mu'$ и для нестатического процесса мы имеем:

$$[\theta dS > d\mathcal{E} - \mu dN]_{\theta V a \mu} \Rightarrow (d\Omega)_{\theta V a \mu} < 0,$$

а для состояния равновесия верно следующее:

$$\Omega(\theta, V, a, \mu) = \Omega_{\min}, (\delta\Omega)_{\theta V a \mu} = 0, (\delta^2\Omega)_{\theta V a \mu} > 0$$

Наложение условий $d\theta = 0$, $dp = 0$, $da = 0$, $dN = 0$ влечет за собой то, что $p = p'$, и для нестатического процесса справедливо такое неравенство:

$$[\theta dS > d\mathcal{E} + pdV]_{\theta p a N} < 0 \Rightarrow (d\mathcal{G})_{\theta p a N} < 0,$$

а для состояния равновесия такие условия:

$$\mathcal{G}(\theta, p, a, N) = G_{\min}, (\delta\mathcal{G})_{\theta p a N} = 0, (\delta^2\mathcal{G})_{\theta p a N} > 0.$$

Отметим, что для многокомпонентной системы последнее условие равновесия сводится к следующему: $\sum_i \mu_i \delta N_i = 0$.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Метод размерностей в конденсированных средах**
- **Оценка атомного размера**
- **II начало термодинамики**
- **Точечные дефекты**
- **Термодинамика Бозе-газа**

- Общие условия равновесия фаз

11 К лекциям 6-7

11.1 Колебания одномерной цепочки

Одноатомная цепочка

Рассмотрим одномерную цепочку атомов массы m , связанных одинаковыми пружинами жесткости κ . Пусть расстояние между соседними атомами в положении равновесия равно a , а полная длина цепочки L . Это значит, что общее число атомов в цепочке $N = L/a$. Обозначим положения равновесия атомов как $x_s = a(s - 1)$, $s = 1, \dots, N$, а их смещения как $u_s = u(x_s, t)$. Гамильтониан системы будет иметь вид:

$$H = \sum_{s=1}^N \frac{m}{2} (\dot{u}_s)^2 + \sum_{s=1}^N \frac{\kappa}{2} (u_{s+1} - u_s)^2.$$

Уравнения движения системы есть уравнения Гамильтона:

$$\dot{p}_s = -\frac{\partial H}{\partial u_s}.$$

Для нашего гамильтониана мы получим:

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_s &= \kappa(u_{s+1} - u_s) - \kappa(u_s - u_{s-1}) = \\ &= \kappa(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s). \end{aligned}$$

Будем искать решение в следующей форме:

$$u(x_s, t) = ue^{-i(\omega t - kx_s)}.$$

При этом для конкретизации решения, наложим на нашу цепочку периодические граничные условия, которые также известны как условия Борна-Кармана:

$$u(x_{s+N}, t) = u(x_s, t).$$

Фактически, такие граничные условия отвечают тому, что наша цепочка замкнута в кольцо. Если применить граничные условия к предполагаемой форме решения, то мы должны иметь:

$$e^{ikN} = 1 \Rightarrow Nak = 2\pi n, \quad k_n = \frac{2\pi n}{L} \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots$$

После подстановки нашей пробной функции в уравнения движения, мы получим:

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{\kappa}{m}(-e^{ika} - e^{-ika} + 2) = 2\frac{\kappa}{m}(1 - \cos ak) = \\ &= 4\frac{\kappa}{m} \sin^2 \frac{ka}{2} \Rightarrow \omega_n = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left| \sin \frac{k_n a}{2} \right|. \end{aligned}$$

График полученной зависимости $\omega(k)$ показан на рисунке 28.

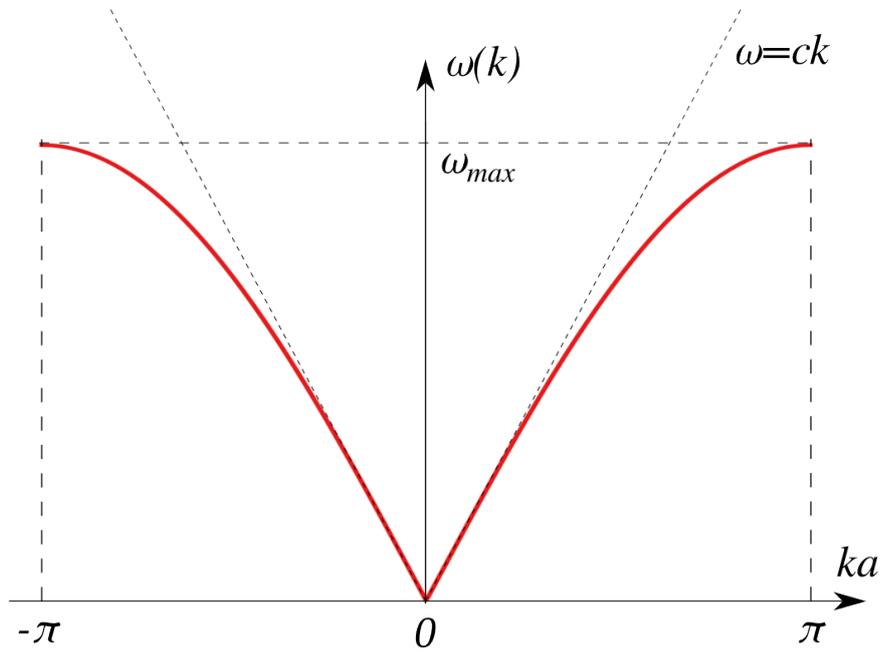


Рис. 28: Частотный спектр упругих колебаний одномерной одноатомной цепочки

Из полученной формы спектра очевидно, что в одномерной цепочке существует максимальная частота колебаний $\omega_{max} = 2\sqrt{\kappa/m}$, которая отвечает $k = \pm\pi/a$. Также очевидно, что физически различным модам колебаний отвечают только те значения k , которые лежат в интервале $(-\pi/a, \pi/a)$. Отсюда легко можно подсчитать общее количество различных мод колебаний одномерной одноатомной цепочки. Действительно, длина интервала $(-\pi/a, \pi/a)$ в k -пространстве равна $2\pi/a$, в то время как расстояние между соседними разрешенными значениями k есть $2\pi/L$. Таким образом, мы получаем, что общее число мод $N_0 = (2\pi/a) \cdot (L/2\pi) = L/a = N$. Т.е. общее число различных мод равно числу N атомов в цепочке.

Если мы рассмотрим малые значения k , которые отвечают длинноволновым колебаниям, то спектр можно представить в виде, характерном для акустических (звуковых) колебаний:

$$\omega \simeq ck, \quad k \rightarrow 0,$$

где $c = a\sqrt{\kappa/m}$ - скорость звука. По сути, в длинноволновом пределе справедливо, так называемое, *приближение непрерывной среды*. В этом приближении $\lambda \gg a$, мы абстрагируемся от дискретной структуры цепочки и считаем ее непрерывным одномерным упругим стержнем (точнее, кольцом, из-за граничных условий Борна-Кармана). В этом случае дискретные разности в уравнениях движения можно заменить на производные:

$$\begin{aligned} \frac{u_{s+1} - u_s}{a} &= \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \frac{1}{a} \left(\frac{u_{s+1} - u_s}{a} - \frac{u_s - u_{s-1}}{a} \right) = \\ &= \frac{1}{a^2} (u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \end{aligned}$$

В результате приходим к одномерному волновому уравнению:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\kappa a^2}{m} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

где величина $c = a\sqrt{\kappa/m}$ как раз и отвечает скорости распространения волн.

Если не ограничиваться случаем малых k , то можно получить следующие выражения для фазовой и групповой скорости распространения волн в одномерной цепочке:

$$c = \frac{\omega(k)}{k} = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \frac{1}{k} \sin \frac{ak}{2} = \frac{a\omega}{2 \arcsin(\omega/\omega_{max})},$$

$$c = \frac{d\omega(k)}{dk} = c \sqrt{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{max}} \right)^2}.$$

Важной характеристикой спектра колебаний является *спектральная плотность числа колебаний* $\gamma(\omega)$. Согласно **общим определениям**, для ее подсчета нужно найти число колебаний $\Gamma(\omega)$ с частотой, не превышающей заданную величину ω , а затем продифференцировать полученную величину по ω (и, возможно, дополнительно нормировать на "объем" системы). Проще, однако, пойти другим путем - найти плотность числа колебаний в k - пространстве, а затем перейти к частотной переменной по следующему правилу:

$$\gamma(k)dk = \gamma(k(\omega)) \left(\frac{d\omega}{dk} \right)^{-1} d\omega = \gamma(\omega)d\omega.$$

Для величины $\Gamma(k)$ имеем:

$$\Gamma(k) = \frac{2k}{(2\pi/L)} = \frac{kL}{\pi},$$

так что $\gamma(k) = (1/L)d\Gamma/d\omega = 1/\pi$. Для производной $d\omega/dk$ получим:

$$\begin{aligned} \frac{d\omega}{dk} &= a\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right) = \\ &= \frac{a}{2}\sqrt{\omega_{max}^2 - \omega^2}. \end{aligned}$$

Таким образом, для $\gamma(\omega)$ приходим к такому результату:

$$\gamma(\omega) = \frac{1}{L} \frac{d\Gamma(\omega)}{d\omega} = \frac{2}{\pi a} \frac{1}{\sqrt{\omega_{max}^2 - \omega^2}}.$$

Двухатомная цепочка

Рассмотрим теперь цепочку, состоящую из периодически расположенных атомов двух разных сортов с массами M и m . Также будем считать, что атомы внутри "элементарной ячейки" такой цепочки связаны пружиной жесткости K , а между ячейками имеются пружины жесткостью κ . Общий вид рассматриваемой системы и другие основные обозначения ясны из рисунка 29.

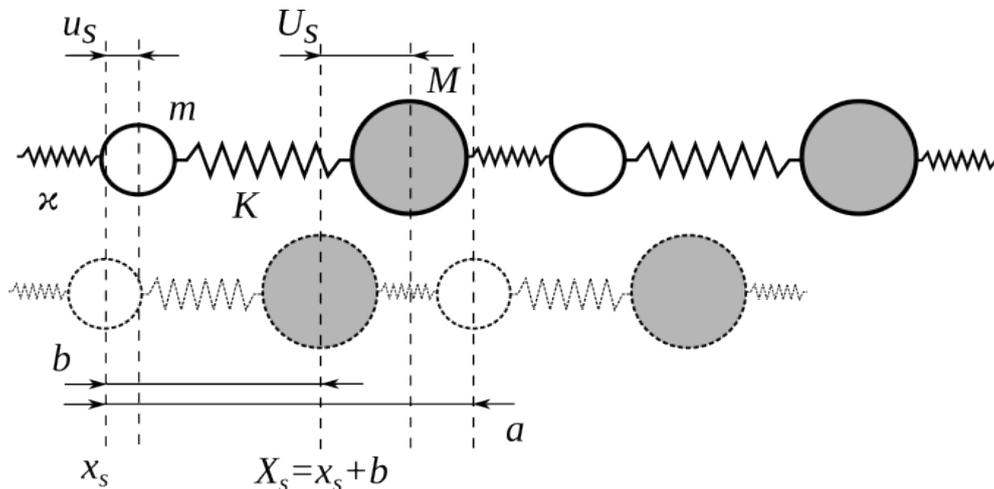


Рис. 29: Колебания двухатомной цепочки атомов. Пунктирная цепочка иллюстрирует систему в положении равновесия.

В этом случае уравнения движения атомов различных сортов выглядят так:

$$\begin{cases} m\ddot{u}_s = KU_s + \kappa U_{s+1} - Ku_s - \kappa u_s, \\ M\ddot{U}_s = Ku_s + \kappa u_{s-1} - KU_s - \kappa U_s. \end{cases}$$

Также, как и в случае одноатомной цепочки будем искать решения в виде бегущей волны:

$$U_s = U e^{-i\omega t + ik(x_s + b)}, \quad u_s = u e^{-i\omega t + ikx_s}.$$

После подстановки в уравнения движения наших пробных функций, мы получим:

$$\begin{cases} (K + \kappa - \omega^2 m)u - (K + \kappa e^{ika})e^{ikb}U = 0, \\ (K + \kappa e^{-ika})u - (K + \kappa - \omega^2 M)e^{ikb}U = 0, \end{cases}$$

Данная система из двух линейных однородных уравнений относительно амплитуд U и u имеет нетривиальные решения только тогда, когда детерминант соответствующей ей матрицы равен нулю:

$$\omega^4 - \omega^2 \frac{M + m}{Mm} (K + \kappa) + \frac{4K\kappa}{Mm} \sin^2 \frac{ka}{2} = 0.$$

Если жесткость связи K между атомами внутри "элементарной ячейки" нашей цепочки устремить к бесконечности, то мы, закономерно, возвращаемся к результату для одноатомной цепочки:

$$\omega^2|_{K \rightarrow \infty} = \frac{4\kappa}{M + m} \sin^2 \frac{ka}{2}.$$

В общем случае, корни полученного выше биквадратного уравнения будут такими:

$$\omega^2 = \frac{M + m}{Mm} \cdot \frac{K + \kappa}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{mM}{(M + m)^2} \frac{16K\kappa}{(K + \kappa)^2} \sin^2 \frac{ka}{2}} \right)$$

Знак "+" в последней формуле отвечает, так называемой, *оптической ветви* спектра, а знак "-" - акустической.

Спектр оптической и акустической ветвей в двухатомной цепочке показан на рисунке 30.

Обращает на себя внимание тот факт, что в спектре колебаний двухатомной цепочки существует частотная область, в которой колебания невозможны в принципе. Эта область называется *запрещенной зоной* или *энергетической щелью*. Существование таких зон является характерной особенностью спектра любых волн, распространяющихся в периодических системах.

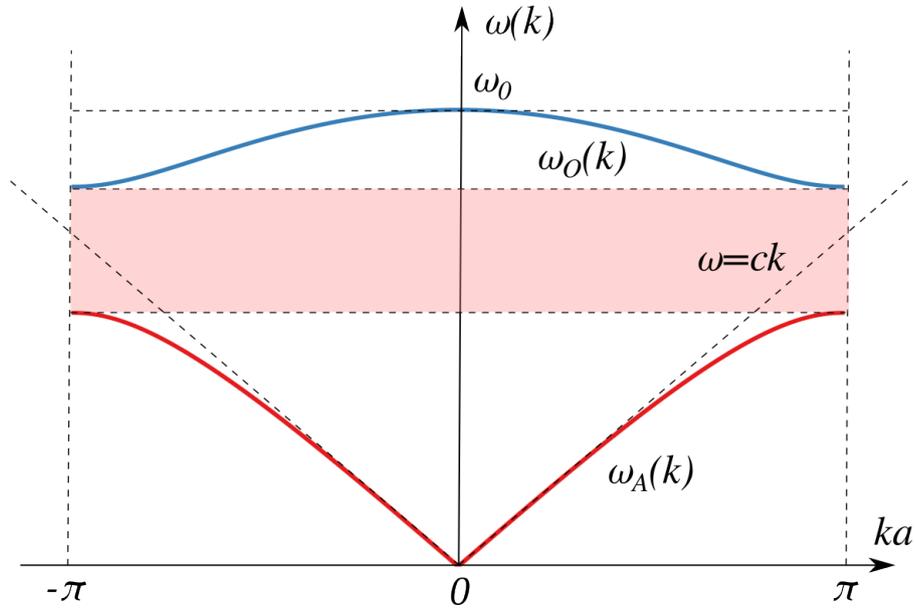


Рис. 30: Частотный спектр упругих колебаний двухатомной цепочки. $\omega_O(k)$ - оптическая ветвь спектра, $\omega_A(k)$ - акустическая. Розовая полоса показывает расположение запрещенной зоны в спектре

Для длинных волн ($k \rightarrow 0$) спектр акустической ветви дается таким выражением:

$$\omega_A \simeq ck, \quad c = a \sqrt{\frac{K\kappa}{K + \kappa} \frac{1}{M + m}}.$$

Для оптической ветви результат в длинноволновом пределе будет таким:

$$\omega_O \simeq \omega_o \left(1 - \frac{1}{2} \frac{c^2 k^2}{\omega_o^2} \right),$$

где ω_o - максимальная частота оптических колебаний. Она определяется так:

$$\omega_o = \sqrt{\frac{M + m}{Mm} (K + \kappa)} = \sqrt{\frac{K + \kappa}{\mu}}.$$

Также, как и для одноатомной цепочки, мы можем вычислить спектральную плотность колебаний:

$$\gamma(\omega) = \frac{1}{L} \frac{d\Gamma(\omega)}{d\omega} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{d\omega}{dk} \right)^{-1}.$$

Разница со случаем одноатомной цепочки состоит только в том, что теперь частота не является однозначной функцией волнового вектора и нам необходимо вычислить $\gamma(\omega)$ для каждой ветви спектра отдельно, а затем результаты сложить. Яв-

ное аналитическое выражение для $\gamma(\omega)$ становится весьма громоздким. Качественно вид спектральной плотности показан на рисунке 31.

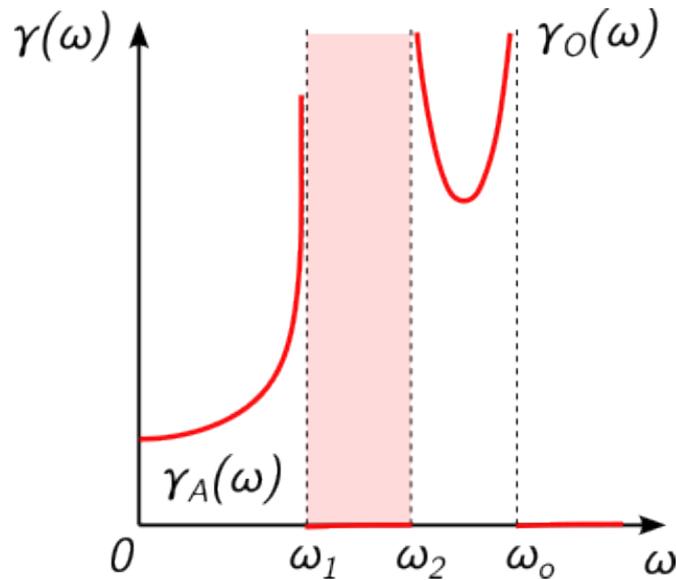


Рис. 31: Спектральная плотность числа колебаний одномерной двухатомной цепочки. ω_1 - максимальная частота для акустической ветви, ω_2 - минимальная частота для оптической ветви, участок между ω_1 и ω_2 соответствует запрещенной зоне

В акустической области частот $\gamma(\omega)$ совпадает по форме со спектральной плотностью для одноатомной цепочки, далее идет область запрещенной зоны, где $\gamma(\omega) = 0$, за которой следует оптическая область частот.

Источники: [КТ2], Задачи к Гл. 2, & 11, задачи 51-52, стр. 282; [АМФ], Т. 2, Гл. 22, стр. 58; [SF1], & 11.2, р. 337.

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Качественная теория теплоемкости твердых тел](#)
- [Спектральная плотность состояний](#)
- [Спектральная плотность упругих колебаний](#)

11.2 Качественная теория теплоемкости твердых тел

Твердое тело, состоящее из N атомов можно рассматривать как гигантскую N -атомную молекулу. При этом в качестве базовой модели примем следующие предположения:

- кристаллическая решетка идеальна, а кристалл - одноатомный

- колебания атомов возле их положений равновесия достаточно малы, так что их можно рассматривать в гармоническом приближении

Из механики известно, что колебания такой системы можно свести к $3N$ *нормальным модам*, каждая из которых имеет свою частоту ω_i . При этом отдельные моды не взаимодействуют друг с другом и их можно рассматривать как систему независимых гармонических осцилляторов. При большом числе N спектр мод можно считать квазинепрерывным и характеризовать **спектральной плотностью** колебаний $\frac{1}{V}d\Gamma(\omega)/d\omega$, которая подчинена следующему условию:

$$\int_0^{\infty} d\Gamma(\omega) = 3N.$$

В данных обозначениях $\Gamma(\omega)$ это частотный аналог R - функции, введенной **здесь**.

Энергия системы независимых осцилляторов может быть записана следующим образом:

$$E_{\{n\}} = \sum_{i=1}^{3N} \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right),$$

где $n_i = 0, 1, 2 \dots$ - **числа заполнения** одночастичных состояний.

При помощи спектральной плотности суммы можно преобразовать в интегралы и для внутренней энергии мы будем иметь:

$$\mathcal{E} = \int \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1} \right) d\Gamma(\omega),$$

где мы использовали **распределение Бозе-Эйнштейна** для средних чисел заполнения в состоянии термодинамического равновесия ($\theta = k_B T$).

Если спектр колебаний, а с ним и величина $\Gamma(\omega)$, известен из эксперимента, то расчет \mathcal{E} не составит труда и все термодинамические характеристики системы также легко будут определены. Тем не менее, полезно рассмотреть две простых общих модели колебаний решетки, которые позволяют проследить универсальные особенности теплоемкости твердых тел.

Модель Эйнштейна

Первое и самое простое предположение о характере колебаний атомов решетки - все они имеют одинаковую частоту ω_E . Этому предположению отвечает такой вид спектральной плотности колебаний:

$$d\Gamma = 3N\delta(\omega - \omega_E)d\omega.$$

С использованием этого выражения, для энергии имеем:

$$\mathcal{E} = 3N\varepsilon_{\omega_E} = 3N \left(\frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/\theta} - 1} \right),$$

При высоких температурах энергия ведет себя следующим образом:

$$\mathcal{E} \rightarrow 3N \left(\frac{\hbar\omega_E}{2} + \theta \right), \quad \theta/\omega_E \rightarrow \infty$$

Это означает, что удельная теплоемкость при высоких температурах выходит на константу $c_\infty = 3$, что согласуется с данными эксперимента (закон **Дюлонга и Пти**).

При низких температурах мы имеем такую зависимость:

$$\mathcal{E} \rightarrow 3N \left(\frac{\hbar\omega_E}{2} + \hbar\omega_E e^{-\hbar\omega_E/\theta} \right), \quad c_E \rightarrow 3 \left(\frac{\hbar\omega_E}{\theta} \right)^2 e^{-\hbar\omega_E/\theta}, \quad \theta \rightarrow 0.$$

А вот это уже с экспериментом совершенно не сходится: экспериментальная зависимость теплоемкости от температуры имеет отчетливую степенную форму $c \sim \theta^3$. Такое поведение наводит на мысль о линейном законе дисперсии колебаний решетки, подобно тому, как это имеет место в фотонном газе. Именно на этом предположении основана более успешная модель - модель Дебая.

Модель Дебая

В рамках этой модели мы считаем, что длина волны колебаний решетки $\lambda \gg a$, где a - межатомное расстояние, т.е. берем в расчет только акустические фононы, причем считаем, что их дисперсия линейна. В этом случае справедливо **приближение непрерывной среды** и для спектральной плотности мы **можем написать**:

$$\frac{1}{V}d\Gamma(\omega) = \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3}, \quad \frac{3}{c^3} = \frac{2}{c_\perp^3} + \frac{1}{c_\parallel^3}.$$

Из условия конечности числа колебательных мод ($3N$) следует, что мы должны обрезать частотный спектр на некоторой верхней предельной частоте, которая определяется так:

$$3N = \int d\Gamma(\omega) = \int_0^{\omega_{max}} V \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3} =$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \frac{\omega_{max}^3}{3} \rightarrow \omega_{max} = c(6\pi^2 N/V)^{1/3}.$$

Величину ω_{max} называют *дебаевской частотой* и обозначают ω_D . Обрезание спектра оправдано и из физических соображений, т.к. соответствующая предельной частоте длина волны как раз оказывается порядка постоянной решетки. Т.е. мы исключаем из рассмотрения моды с длиной волны меньше постоянной решетки, что и позволяет нам оставаться в рамках приближения непрерывной среды. Таким образом, для спектральной плотности наших модельных осцилляторов получаем формулы:

$$d\Gamma(\omega) = \begin{cases} \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = \frac{9N}{\omega_{max}^3} \omega^2 d\omega, & \omega < \omega_{max} = \omega_D \\ 0, & \omega > \omega_{max} = \omega_D \end{cases}$$

Для удельной внутренней энергии тогда получаем такую формулу:

$$\varepsilon = \frac{9}{8} \theta_D + \frac{9\theta^4}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/\theta} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$x = \hbar\omega/\theta, \quad \hbar\omega_{max} = \theta_D$$

Чтобы найти теплоемкость нужно вычислить производную:

$$C = N \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}$$

Ее можно посчитать с использованием формулы дифференцирования интеграла по параметру и получить такое выражение:

$$C = N \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = N \left\{ \frac{36\theta^3}{\theta_D^3} \mathcal{F}(\theta) - \frac{9\theta_D}{\theta} \cdot \frac{1}{e^{\theta_D/\theta} - 1} \right\}, \quad \mathcal{F}(\theta) = \int_0^{\theta_D/\theta} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

При $\theta \ll \theta_D$ вторым слагаемым в фигурных скобках можно пренебречь и, учитывая, что $\mathcal{F}(\theta) \rightarrow \pi^4/15$ при $\theta_D/\theta \rightarrow \infty$, получить для теплоемкости характерную степенную зависимость:

$$c = \frac{C}{N} = \frac{12}{5} \pi^4 \left(\frac{\theta}{\theta_D} \right)^3 .$$

На рисунке 32 приведена зависимость теплоемкости от безразмерного отношения θ/θ_D , в расчете на 1 молекулу, в единицах постоянной Больцмана:

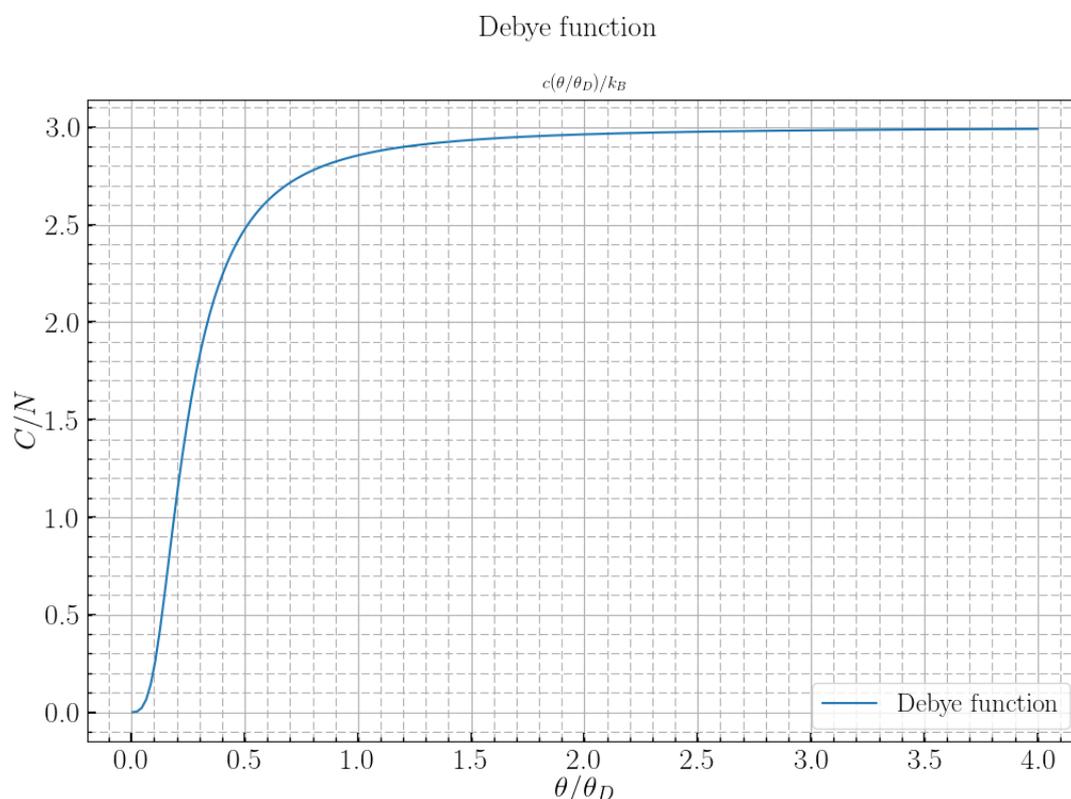


Рис. 32: Универсальная температурная зависимость теплоемкости в модели Дебая

Полученной зависимостью действительно можно очень хорошо описать температурное поведение удельной теплоемкости многих кристаллических твердых тел, если соответствующим образом подобрать параметр θ_D , который носит название *температуры Дебая*. Для примера, в таблице 9 приведены температуры Дебая для некоторых простых веществ:

Таблица 9: Температуры Дебая простых веществ

	Hg	Se	K	Pb	Bi	Te	Na	Au	S	Sn	U	Sb	Sn
θ_D [K]	75	89	90	95	117	153	160	165	180	190	200	204	212
	Ag	Pt	V	Pd	Ti	Cd	Zn	Cu	Li	W	Ge	C(гр.)	Al
θ_D [K]	225	233	273	275	278	300	305	343	354	367	370	391	398
	Cr	Mg	Ir	Mo	Co	Mn	Ni	Fe	Os	Ru	Si	Be	C(алм.)
θ_D [K]	402	405	420	425	445	450	465	467	500	600	658	1160	1860

Отметим, что при температуре Дебая теплоемкость решетки лишь немногим меньше классической, а выход на кубическую зависимость происходит только при температурах $\theta \lesssim 0.1\theta_D$.

О применимости модели Дебая. В оригинальной теории Дебая θ_D - не подгонный параметр, а величина, жестко привязанная к скорости звука, которую можно измерить независимо. При этом "теоретические" и экспериментальные величины θ_D несколько отличаются друг от друга, причем отличия могут достигать 10%. Для хорошего описания экспериментальных данных часто требуется полагать, что $\theta_D = \theta_D(\theta)$ и формула Дебая, фактически, превращается в интерполяционную формулу.

Важным также является вопрос об оправданности гармонического приближения применительно к колебаниям атомов кристаллической решетки. Оценим средний квадрат амплитуды колебаний в классическом пределе высоких температур. В этом случае на каждую частоту ω приходится три коллективных колебания системы и средняя энергия 3θ . Для средней потенциальной энергии, которая приходится на одну частицу, мы можем записать следующее:

$$m \frac{\overline{\omega^2 r_\omega^2}}{2} \simeq \frac{1}{2} \frac{3\theta}{N}, \quad \overline{r_\omega^2} = \overline{x_\omega^2} + \overline{y_\omega^2} + \overline{z_\omega^2} = 3\overline{x_\omega^2}.$$

Отсюда получается такая оценка:

$$\overline{x_\omega^2} \simeq \frac{1}{N} \frac{\theta}{m\omega^2}.$$

Если колебания независимы друг от друга, т.е. $\overline{x_\omega x_{\omega'}} = \overline{x_\omega} \cdot \overline{x_{\omega'}}$, $\omega \neq \omega'$, то для среднего квадрата полного смещения мы получим:

$$\overline{x^2} = \overline{\left(\sum_{\omega} x_{\omega} \right)^2} = \sum_{\omega} \overline{x_{\omega}^2} \simeq \sum_{\omega} \frac{\theta}{Nm\omega^2}.$$

Переходя при помощи дебаевской спектральной плотности от суммы к интегралу, получим:

$$\overline{x^2} = \frac{9N}{\omega_D^3} \frac{\theta}{Nm} \int_0^{\omega_D} d\omega = \frac{9\theta}{m\omega_D^2}.$$

Составим теперь отношение полученного среднего квадрата смещения и квадрата

межатомного расстояния a :

$$\gamma^2 = \frac{\overline{x^2}}{a^2} = \frac{9\theta\hbar^2}{m\theta_0^2 a^2}.$$

Обозначим как γ максимально возможное значение относительного смещения, при превышении которого происходит разрушение (плавление) решетки. Это значение соответствует $\theta = \theta$ в полученной выше формуле. Если перейти к практическим единицам, то формулу для γ можно записать в таком виде (*закон Линдемана*):

$$T_D^2[\text{K}^2] = 9 \cdot 43.5 \frac{1}{\gamma_{\text{кр}}^2} \frac{T_{\text{пл}}[\text{K}]}{M A^2[\text{Å}^2]},$$

где M - атомный вес (в атомных единицах массы), A - межатомное расстояние. Например, для натрия, $T_{\text{пл}} = 370 \text{ K}$, $T_D = 160 \text{ K}$, $M = 23$, $A^2 = 11.4 \text{ Å}^2$ и мы получаем такую оценку:

$$\gamma_{\text{кр}}^2 \sim 2.15 \times 10^{-2}, \quad \gamma_{\text{кр}} \sim 1.47 \times 10^{-1} \sim 10^{-1}.$$

Похожие значения получаются и для других веществ. Таким образом, получается, что предположение о малости амплитуды колебаний по сравнению с межатомными расстояниями вполне оправдано.

Если мы рассмотрим решетки с n - атомным базисом, то в них возможны более сложные типы колебаний, как видно на примере **одномерной цепочки**. Соответственно, к трем акустическим ветвям добавится $3n - 3$ *оптических* ветви. Спектр таких колебаний не идет из нуля, как для акустических, а имеет щель на нулевом волновом векторе. Для этих ветвей можно применить эйнштейновскую модель, разобранный выше, и получить, что их вклад в теплоемкость экспоненциально мал по сравнению с основным акустическим вкладом.

Источник: [КТ2], Гл. 2, & 4, стр. 196.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Нулевые колебания в гелии**
- **Термодинамика Бозе-газа**
- **Эффективность рефрижератора растворения**
- **Адиабатическое размагничивание**

11.3 Нулевые колебания в гелии

Из квантовой теории известно, что у частицы в параболической потенциальной яме (гармонического осциллятора) энергия основного состояния отстоит от дна ямы на величину энергии нулевых колебаний:

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}},$$

где k - жесткость, а m - масса осциллятора. При вычислении **когезионной энергии** кристаллических твердых тел энергию нулевых колебаний иногда также необходимо принимать в расчет. Действительно, в окрестности минимума потенциальную энергию взаимодействия атомов в кристалле можно разложить по степеням отклонения от положения равновесия в соответствии с формулой Тейлора:

$$U(r) = U_0 + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} \right|_{r=r_0} (r - r_0)^2 + O((r - r_0)^3).$$

Таким образом, можно ожидать, что для достаточно малых отклонений поведение атомов в потенциальной яме будет похоже на поведение квантового гармонического осциллятора с "жесткостью" k , которая определится так:

$$k = \frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2}.$$

При этом энергия связи будет уменьшена относительно ее классического значения $|U_0|$ на величину порядка энергии нулевых колебаний E_0 . На качественном уровне ситуацию иллюстрирует рисунок 33.

Оценим величину нулевой энергии для атомов гелия. Потенциал парного взаимодействия между атомами гелия можно описать феноменологической **формулой Леннарда-Джонса**:

$$U(r) = 4\alpha \left[\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right].$$

Минимум энергии $U_0 = -\alpha$ достигается в точке $r_0 = \sigma \cdot 2^{1/6}$, где $\partial U/\partial r = 0$. Для второй производной потенциала в точке равновесия имеем:

$$\left. \frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} \right|_{r=r_0} = \frac{72\alpha}{\sigma^2 \cdot 2^{1/3}} \simeq \frac{57.1\alpha}{\sigma^2}.$$

Для энергии нулевых колебаний мы, таким образом, получаем:

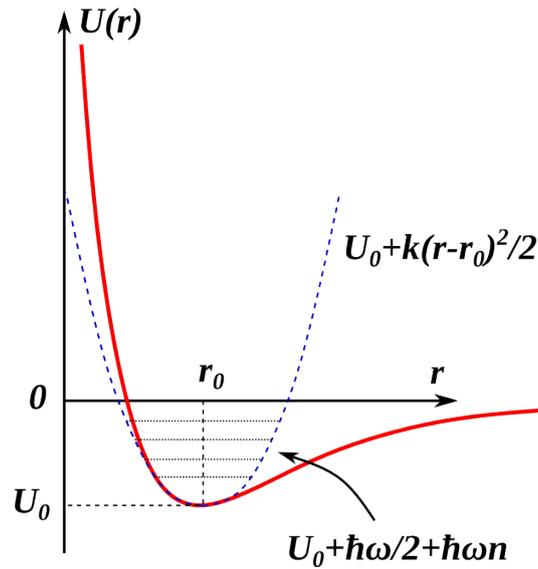


Рис. 33: Иллюстрация влияния нулевой энергии на энергию связи атомов в твердом теле

$$E_0 \approx \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{57.1\alpha}{m\sigma^2}} \approx 3.8 \frac{\hbar}{\sigma} \sqrt{\frac{\alpha}{m}} = \frac{4.2\hbar}{r_0} \sqrt{\frac{\alpha}{m}}.$$

Оценим входящие в полученную формулу величины для гелия. Атом гелия состоит из двух протонов и двух нейтронов, так что его масса $m \approx 4 \times 1.68 \times 10^{-24} \text{ г} = 6.7 \times 10^{-24} \text{ г}$. Реалистичную величину r_0 можно определить из данных о плотности жидкого гелия вблизи абсолютного нуля температуры:

$$\rho = 0.145 \text{ г/см}^3 \Rightarrow v = \frac{m}{\rho} \approx 4.7 \times 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Если считать, что объем, приходящийся на один атом есть $v = 4\pi/3(r_0/2)^3$, то для r_0 мы будем иметь:

$$r_0 = (6v/\pi)^{1/3} \approx 4.5 \text{ \AA}.$$

Теперь нужно оценить постоянную α , которая примерно совпадает с когезионной энергией в расчете на один атом. Для гелия и других благородных газов эта величина близка к удельной теплоте парообразования в расчете на один атом. Для более точной оценки можно было бы еще учесть, что для испарения одной молекулы нужна энергия несколько меньше когезионной из-за уже имеющейся у атомов кинетической энергии теплового движения, но это явно превышает точность всех прочих наших оценок. Для гелия можно взять $\alpha \approx 1 \text{ мэВ}$, так что для E_0 будем иметь:

$$E_0 \approx 1.5 \times 10^{-22} \text{ Дж} \approx 0.9 \text{ мэВ} \approx 10 \text{ К.}$$

что заметно превосходит температуру 4.2 К кипения жидкого гелия при атмосферном давлении и сравнимо с энергией α диполь-дипольного взаимодействия между атомами. Зная энергию нулевых колебаний можно также оценить среднеквадратичное отклонение атомов от их положений равновесия:

$$\frac{\hbar\omega}{2} = \frac{k\langle\Delta r^2\rangle}{2} \Rightarrow \langle\Delta r^2\rangle = \frac{2E_0}{k} \simeq \frac{E_0}{36\alpha}r_0^2.$$

Если подставить в последнюю формулу $E_0 = 0.9 \text{ мэВ}$, $\alpha = 1 \text{ мэВ}$, то мы получим:

$$\sqrt{\langle\Delta r^2\rangle} \approx 0.16r_0.$$

Если руководствоваться обычным **критерием плавления** $\sqrt{\langle\Delta r^2\rangle} \sim 0.1r_0$, то полученный результат означает, что гелий должен оставаться жидкостью вплоть до температуры абсолютного нуля, что и наблюдается в эксперименте.

К оценке нулевой энергии можно подойти и иначе - на основании **принципа неопределенности** Гейзенберга. Если атом гелия "зажат" соседями в объеме v , который мы теперь считаем сферической потенциальной ямой с бесконечно высокими стенками, то его минимальная кинетическая энергия определяется следующей формулой:

$$\langle\varepsilon_K\rangle \gtrsim 4.87 \frac{\hbar^2}{mv^{2/3}}.$$

Подставляя использованные выше параметры для гелия, мы получим следующую оценку:

$$\langle\varepsilon_K\rangle \gtrsim 0.3 \text{ мэВ.}$$

Она примерно в три раза меньше полученной выше, исходя из гармонического приближения, но качественно указывает на то же самое обстоятельство - амплитуда нулевых колебаний находится на уровне критерия плавления.

Можно проделать аналогичные оценки для неона с $m \approx 33.4 \times 10^{-24} \text{ г}$, $v \approx 27 \times 10^{-24} \text{ см}^3$, $\alpha \approx 18 \text{ мэВ}$ и получить:

$$E_0 \approx 2 \text{ мэВ} \ll \alpha, \quad \sqrt{\langle\Delta r^2\rangle} \approx 0.06r_0.$$

Похожие результаты получатся и для других инертных газов. Таким образом, боль-

шая амплитуда нулевых колебаний является уникальной особенностью гелия, которая делает возможным существование его жидкой фазы ниже **температуры вырождения** по отношению к трансляционному движению. Это обуславливает многие его необычные низкотемпературные свойства.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Эффективность рефрижератора растворения**

12 Приложения (к лекциям 6-7)

12.1 Спектральная плотность состояний

Это общее понятие, которое возникает всякий раз, когда мы пытаемся вычислить для квантовой системы конечного объема V сумму вида:

$$f = \frac{1}{V} \sum_i \varphi(E_i),$$

где E_i - энергия дискретного состояния (считаем спектр дискретным, т.к. система финитная) с номером i , а $\varphi(E)$ - достаточно произвольная функция энергии системы. Эту сумму мы можем записать в форме интеграла по энергии. Для этого учтем, что значение $\varphi(E_i)$ можно записать таким образом:

$$\varphi(E_i) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(E) \delta(E - E_i) dE,$$

где $\delta(E)$ - дельта-функция Дирака (да, запись неграмотная, но для объяснения на физическом уровне строгости сойдет). В таком случае наша сумма запишется так:

$$f = \frac{1}{V} \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(E) \delta(E - E_i) dE.$$

Если теперь переставить интегрирование и сумму (правомерность такой перестановки еще нужно обосновать!), то получим следующее:

$$f = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(E)g(E)dE, \quad g(E) = \frac{1}{V} \sum_i \delta(E - E_i).$$

Вот величина $g(E)$ и называется *плотностью состояний* системы. В случае непрерывного спектра она, естественно, будет выглядеть не как "забор" из δ - функций, а как некоторая более приличная непрерывная функция.

Для этой функции можно дать более понятное определение. Для этого введем R - функцию. По определению, $R(E) = N_{E' < E}$, где $N_{E' < E}$ - число состояний системы с энергией E' , не превосходящей E . Тогда верно следующее:

$$g(E) = \frac{1}{V} \frac{dR}{dE}.$$

В задачах, связанных с колебаниями кристаллических решеток и электромагнитными колебаниями в полых резонаторах, вместо энергетического представления удобно работать в частотном. При этом вместо $g(E)$ возникает величина $g(\omega)$ (ее также **иногда** обозначают $\gamma(\omega)$), а вместо $R(E)$ - величина $\Gamma(\omega)$. Эти величины имеют тот же смысл, что и раньше, но только в частотном пространстве:

$$g(\omega) = \frac{1}{V} \frac{d\Gamma}{d\omega}.$$

Часто возникает необходимость записать плотность состояний в других переменных: $E = E(\psi)$. В этом случае правило замены переменных выглядит так:

$$g(E)dE = g(\psi)d\psi \Rightarrow g(\psi) = g(E(\psi)) \frac{dE}{d\psi}.$$

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Колебания одномерной цепочки**
- **Качественная теория теплоемкости твердых тел**
- **Спектральная плотность упругих колебаний**
- **Плотность состояний для идеального квантового газа**

12.2 Спектральная плотность упругих колебаний

Рассчитаем **спектральную плотность** упругих колебаний кристаллической решетки с одноатомным базисом в приближении непрерывной среды. Для этого поступим также, как и в случае с **одномерной цепочкой** - рассчитаем сначала $\gamma(k)$, а затем перейдем к частотной переменной по формуле:

$$\gamma(\omega) = \gamma(k(\omega)) \frac{dk}{d\omega}.$$

Будем считать, что решетка имеет форму куба со стороной L и наложим на нее граничные **условия Борна-Кармана**. Кроме того, для простоты, ограничимся случаем изотропного кристалла. Тогда в трехмерном случае элементарный объем, который приходится на одну моду колебаний, будет таким:

$$\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{L^3} = \frac{(2\pi)^3}{V},$$

где V - объем кристалла в реальном пространстве. Величина $\Gamma(k)$, т.е. число колебательных мод с модулем волнового вектора, не превышающим k , определяется отношением объема шара радиуса k к элементарному объему Δk :

$$\Gamma(k) = \frac{4}{3}\pi k^3 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} = \frac{k^3 V}{6\pi^2}.$$

Теперь мы можем найти $\gamma(k)$:

$$\gamma(k) = \frac{1}{V} \frac{d\Gamma(k)}{dk} = \frac{k^2}{2\pi^2}.$$

Далее, переходим к частотной переменной, используя формулу $k = \omega/c$, где c - скорость звука:

$$\gamma(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^2} \cdot \frac{1}{c}.$$

В приведенном выше расчете мы никак не учитывали, что в трехмерном кристалле, даже в изотропном случае, возможно распространение трех типов акустических колебаний: двух поперечных волн (с ортогональными поляризациями) со скоростью звука c_{\perp} и одной продольной со скоростью звука c_{\parallel} . Чтобы учесть это обстоятельство, мы должны теперь сложить спектральные плотности для всех трех типов волн:

$$\begin{aligned}\gamma(\omega) &= 2\gamma_{\perp}(\omega) + \gamma_{\parallel}(\omega) = \\ &= \frac{2\omega^2}{2\pi^2 c_{\perp}^3} + \frac{\omega^2}{2\pi^2 c_{\parallel}^3}.\end{aligned}$$

Для удобства обычно вводят усредненную скорость звука по формуле:

$$\frac{3}{c^3} = \frac{2}{c_{\perp}^3} + \frac{1}{c_{\parallel}^3},$$

и итоговый результат записывают так:

$$\gamma(\omega)d\omega = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 c^3}d\omega.$$

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Качественная теория теплоемкости твердых тел**

12.3 Теорема о равномерном распределении энергии

Вывод теоремы

Рассмотрим классическую систему из N частиц, каждая из которых, помимо трансляционных, имеет еще s внутренних степеней свободы. Состояние такой системы будет описываться точкой $x = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ в фазовом пространстве, которое имеет размерность $2 \times (3 + s)N$. Пусть x_k - какая-то из компонент вектора состояния системы, для которой $H(x)|_{x_k \rightarrow \pm\infty} \rightarrow \infty$, где $H(x)$ - гамильтониан системы. Рассчитаем среднее от величины $x_k \partial H(x) / \partial x_k$, называемой *вириалом*, по распределению Гиббса $w(x) = C e^{-H(x)/\theta}$:

$$\begin{aligned}\overline{x_k \frac{\partial H}{\partial x_k}} &= \int (dx)_k \int_{-\infty}^{+\infty} dx_k x_k \frac{\partial H}{\partial x_k} C e^{-H/\theta} = \\ &= \int (dx)_k \left[-\theta x_k C e^{-H(x)/\theta} \right]_{x_k=-\infty}^{x_k=+\infty} + \\ &+ \theta \int (dx)_k \int_{-\infty}^{\infty} dx_k C e^{-H(x)/\theta},\end{aligned}$$

где $(dx)_k = dx_1 \dots dx_{k-1} dx_{k+1} \dots dx_{2(3+s)N}$. В полученном выражении, первое слагаемое обращается в ноль, так как экспонента стремится к нулю быстрее любой степени x_k , а интеграл во втором слагаемом равен единице в силу нормировки распределения Гиббса. Таким образом, мы получаем следующий результат:

$$\overline{x_k \frac{\partial H}{\partial x_k}} = \theta.$$

Далее, гамильтониан классической системы имеет вид:

$$H = \sum_k p_k \dot{r}_k - L = \sum_k p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} - (T - U) = T + U.$$

Если представить кинетическую энергию T в виде $T = \sum_k T_k$, то кинетическая энергия, соответствующая k -й степени свободы, запишется так:

$$T_k = \frac{1}{2} p_k \frac{\partial H}{\partial p_k}.$$

Для средней по распределению Гиббса полной кинетической энергии системы мы тогда получим:

$$\bar{T} = \frac{1}{2} \sum_k \overline{p_k \frac{\partial H}{\partial p_k}} = N \frac{3+s}{2} \theta.$$

Полученный результат можно суммировать так: на каждую степень свободы классической системы приходится в среднем кинетическая энергия, равная $\theta/2$.

Рассмотрим теперь важный частный случай колебательной системы, для каждой из колебательных степеней свободы которой верно следующее:

$$H_k = \frac{p_k^2}{2m_k} + \frac{m_k \omega_k^2 x_k^2}{2} = \frac{1}{2} \left(p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} + x_k \frac{\partial H}{\partial x_k} \right).$$

В этом случае мы можем записать:

$$\frac{\overline{m_k \omega_k^2 x_k^2}}{2} = \frac{\overline{p_k^2}}{2m_k} = \frac{\theta}{2}, \quad \overline{H_k} = \theta.$$

В итоге приходим к следующему утверждению:

Теорема о равнораспределении:

На каждую трансляционную и каждую вращательную степень свободы классической статистической системы приходится средняя кинетическая энергия $\theta/2$,

на каждую колебательную степень свободы - энергия $\theta/2 + \theta/2 = \theta$.

Применение к молекулам

Представим себе, что мы имеем газ, состоящий из n -атомных молекул, атомы в которых не лежат на одной прямой ($n \geq 3$). Для каждой из молекул полное число степеней свободы будет равно $3n$. Из них 3 трансляционных, 3 вращательных и $3n - 6$ колебательных. Таким образом, для удельной энергии (в расчете на одну молекулу) получим:

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{E}}{N} = 3 \cdot \frac{\theta}{2} + 3 \cdot \frac{\theta}{2} + (3n - 6) \cdot \theta = 3(n - 1)\theta.$$

Удельная теплоемкость c_{VN} такой системы будет следующей:

$$c_{VN} = 3(n - 1).$$

Если n атомов ($n \geq 2$) молекулы лежат на одной прямой, то подсчет получается другим: имеем 3 трансляционных степени свободы, 2 вращательных и $3n - 5$ колебательных. В итоге получим:

$$\varepsilon = 3 \cdot \frac{\theta}{2} + 2 \cdot \frac{\theta}{2} + (3n - 5) \cdot \theta = 3 \left(n - \frac{5}{6} \right) \theta,$$
$$c_{VN} = 3 \left(n - \frac{5}{6} \right).$$

На практике в дело очень быстро вмешивается квантовая механика и все становится не так просто. Для каждой из степеней свободы существует характерная *температура вырождения*, ниже которой соответствующие степени свободы либо не вносят заметного вклада в теплоемкость (вращательные и колебательные), либо должны учитываться существенно квантовым способом (трансляционные). Эти температуры можно оценить так:

- колебания: $\theta \sim \hbar\omega$, где ω - характерная частота колебаний молекулы
- вращения: $\theta \sim \hbar^2/(2I)$, где I - характерный момент инерции молекулы
- поступательное движение: $\theta \sim \hbar^2/(ma^2)$, где a - среднее расстояние между молекулами

Закон Дюлонга и Пти

Если рассмотреть кристаллическую решетку как огромную N - атомную молекулу, то в классическом пределе мы получим для ее энергии \mathcal{E} такое выражение:

$$\mathcal{E} = 3(N - 1)\theta \rightarrow 3N\theta, \quad N \rightarrow \infty$$
$$\varepsilon = \frac{\mathcal{E}}{N} = 3\theta, \quad c_{VN} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} = 3.$$

В пересчете на один моль это дает $C = 3R$. Эта формула и выражает известный закон Дюлонга и Пти.

Источник: [КТ2], Задачи к Гл. 1, & 9, Задача 44, стр. 129

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Задача про скорость звука](#)
- [Качественная теория теплоемкости твердых тел](#)
- [Адиабатическое размагничивание](#)

13 К лекции 8

13.1 Идеальные квантовые газы

Числа заполнения

Для классического идеального газа закон дисперсии отдельной частицы, т.е. зависимость ее энергии от импульса, выглядит так:

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}.$$

При этом на величину импульса и, соответственно, энергии, не накладывается никаких ограничений (рассматриваем нерелятивистский случай), и то и другое являются непрерывными величинами.

При переходе к квантовому описанию мы должны перейти от энергии частицы к оператору Гамильтона и от импульса к оператору импульса:

$$\varepsilon \rightarrow \hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}, \quad \mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla_r.$$

При ограниченном объеме для квантовой системы будут разрешены состояния не с любыми энергиями, а только с теми, которые являются собственными для оператора Гамильтона:

$$\hat{H}|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle,$$

где на собственные векторы $|\psi\rangle$ наложены дополнительные *граничные условия*, которые зависят от формы и размеров "сосуда", в который помещен наш идеальный газ. Так как оператор импульса и оператор Гамильтона, очевидно, коммутируют, то собственные состояния гамильтониана можно выбрать так, что они будут собственными также и для оператора импульса. В результате мы получаем дискретный набор разрешенных импульсов $\{\mathbf{p}_0, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots\}$ и соответствующих им энергий $\{\varepsilon(\mathbf{p}_0), \varepsilon(\mathbf{p}_1), \varepsilon(\mathbf{p}_2), \dots\}$, где

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}.$$

В модели идеального газа мы предполагаем, что никакого взаимодействия между частицами нет, то есть энергию E системы можно вычислять как простую сумму энергий отдельных частиц:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i.$$

В такой ситуации для полной конкретизации состояния системы оказывается достаточно указать лишь числа заполнения N_p отдельных одночастичных состояний, т.е. количества частиц идеального газа, которые находятся в состоянии с тем или иным импульсом \mathbf{p} . Тем не менее, мы должны учитывать **ограничения**, которые накладывает симметрия относительно перестановки тождественных частиц. Это приводит к тому, что для характеристики состояния нужно учитывать не только его импульс, но и спин:

$$\mathbf{p} \rightarrow (\mathbf{p}, \sigma), N_p \rightarrow N_{p\sigma}, \varepsilon_\sigma(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}.$$

При этом числа заполнения $N_{p\sigma}$ для фермионов могут принимать только два значения: 0 или 1, но в состоянии с импульсом \mathbf{p} может находиться $2s + 1$ фермион, где s - спин частицы. Схематически ситуацию для бозонов и фермионов со спином $s = 1/2$ иллюстрирует рисунок 34.

Пока что мы рассматривали только *чистые* состояния квантовой идеальной

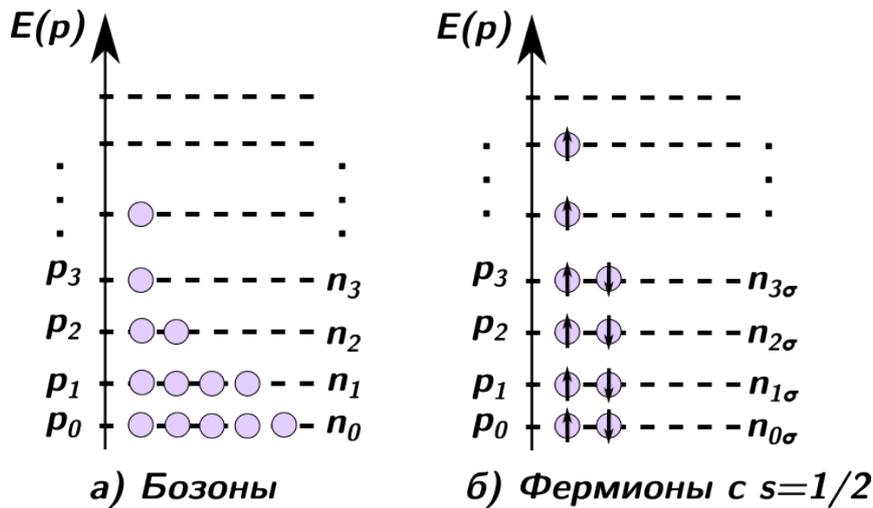


Рис. 34: Схема заполнения одночастичных состояний в идеальных квантовых газах. а) случай бозонов, б) случай фермионов с $s = 1/2$

системы, но с точки зрения термодинамики и равновесной статистической физики нас интересует состояние *термодинамического равновесия*, которое является *смешанным*. Для него мы уже не можем говорить об определенных числах заполнения, а только лишь об их *средних значениях* в состоянии равновесия:

$$N_{p\sigma} \rightarrow \overline{N}_{p\sigma} \equiv n_{p\sigma}.$$

Эти средние могут быть рассчитаны методами статистической физики. Опуская технические подробности вычисления приведем лишь конечный результат, который достаточно легко запоминается:

$$n_{p\sigma}^B = \frac{1}{e^{(\varepsilon(p)-\mu)/\theta} - 1}, \quad n_{p\sigma}^F = \frac{1}{e^{(\varepsilon(p)-\mu)/\theta} + 1},$$

где индекс B отвечает бозонам, индекс F - фермионам, $\theta = k_B T$, а μ - химический потенциал системы. Распределение $n_{p\sigma}^B$ называется распределением Бозе-Эйнштейна, а $n_{p\sigma}^F$ - распределением Ферми-Дирака.

Термодинамические трудности

Особенностью приведенных выше формул является то, что они выражают средние числа заполнения как функции переменных θ и μ - только в этом случае статистический расчет дает точные аналитические выражения. Это соответствует **фиксации состояния** термодинамической системы переменными (θ, V, μ) . Отсюда вытекает следующий тонкий момент: если мы, например, рассчитаем внутреннюю энергию системы по формуле:

$$\mathcal{E} \equiv \bar{E} = \sum_{p\sigma} n_{p\sigma} \varepsilon(p),$$

то мы получим ее в переменных (θ, V, μ) , а не в переменных (S, V, N) , которые для \mathcal{E} являются *каноническими*. Таким образом, зная только $n_{p\sigma}(\theta, \mu)$ мы **не сможем** установить все термодинамические характеристики системы, главными из которых являются ее уравнения состояния:

$$p = p(\theta, v), \quad c_{VN} = c_{VN}(\theta, v),$$

где p - давление системы, $v = V/N$ - удельный объем, c_{VN} - теплоемкость при постоянном объеме. Тем не менее, мы можем совершить переход к переменным (θ, V, N) за счет условия нормировки:

$$N = \sum_{p\sigma} n_{p\sigma} \rightarrow N = N(\theta, \mu).$$

Выражение $N = N(\theta, \mu)$ можно (в теории) разрешить относительно μ и получить $\mu = \mu(\theta, N)$. Если теперь подставить $\mu(\theta, N)$ в выражение для \mathcal{E} , то мы получим $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\theta, V, \mu(\theta, N)) = \mathcal{E}(\theta, V, N) = N\varepsilon(\theta, v)$, где $\varepsilon(\theta, v)$ - удельная внутренняя энергия (не путать с $\varepsilon(p)$ - энергией одночастичных состояний!). Переменные (θ, V, N) также не являются каноническими для \mathcal{E} , но знание $\varepsilon(\theta, v)$ уже позволяет установить **калорическое** уравнение состояния системы по формуле:

$$c_{VN}(\theta, v) = \left(\frac{\partial \varepsilon(\theta, v)}{\partial \theta} \right)_v.$$

Для того, чтобы узнать про систему всё, с точки зрения термодинамики, мы должны знать функцию термодинамического состояния, для которой переменные (θ, V, μ) являются каноническими. Этой функцией является Ω - потенциал, который определяется так:

$$\Omega = \mathcal{F} - \mu N = \mathcal{E} - \theta S - \mu N,$$

$$d\Omega = -Sd\theta - pdV - Nd\mu.$$

Для идеальных газов его также можно рассчитать методами статистической физики и ответ получается таким:

$$\Omega^B = \theta \sum_{p\sigma} \ln(1 - e^{-(\varepsilon(p)-\mu)/\theta}) = -\theta \sum_{p\sigma} \ln(1 + n_{p\sigma}^B),$$

$$\Omega^F = -\theta \sum_{p\sigma} \ln(1 + e^{-(\varepsilon(p)-\mu)/\theta}) = \theta \sum_{p\sigma} \ln(1 - n_{p\sigma}^F).$$

Так как Ω - потенциал, по определению, является аддитивной величиной, то мы можем записать для него следующее общее выражение:

$$\Omega(\theta, V, \mu) = V\omega(\theta, \mu).$$

Но из определения Ω мы также имеем:

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{\theta\mu} = -p \Rightarrow \omega(\theta, \mu) = -p.$$

Отсюда получается такое тождество:

$$\Omega = -pV.$$

Таким образом, если мы найдем Ω - потенциал в переменных (θ, V, N) , то мы автоматически получим уравнение состояния в "правильных переменных":

$$p = p(\theta, v).$$

Далее, целесообразно термодинамику идеальных ферми- и бозе-газов рассмотреть отдельно:

- Термодинамика Ферми-газа
- Термодинамика Бозе-газа

Это используется здесь:

- Содержание
- Качественная теория теплоемкости твердых тел
- Термодинамика Ферми-газа
- Термодинамика Бозе-газа

13.2 Термодинамика Ферми-газа

Случай $\theta = 0$

При нулевой температуре предельной формой фермиевского распределения является ступенчатая функция (см. рисунок 35(a)):

$$n_{p\sigma} = \frac{1}{\exp \left\{ \frac{p^2}{2m\theta} - \frac{\mu}{\theta} \right\} + 1} \Bigg|_{\theta \rightarrow 0} = \begin{cases} 1, & |p| < \sqrt{2m\mu_0} \equiv p_F \\ 0, & |p| > \sqrt{2m\mu_0} \equiv p_F \end{cases}$$

Граничный импульс p_F называют *импульсом Ферми*, а соответствующую ему энергию $\varepsilon_F = p_F^2/(2m) = \mu_0$ - *энергией Ферми*. Основное состояние системы в импульсном пространстве представляет из себя заполненную сферу (*сферу Ферми*) с радиусом p_F , где все состояния с $|p| < p_F$ заполнены, а состояния с $|p| > p_F$ свободны.

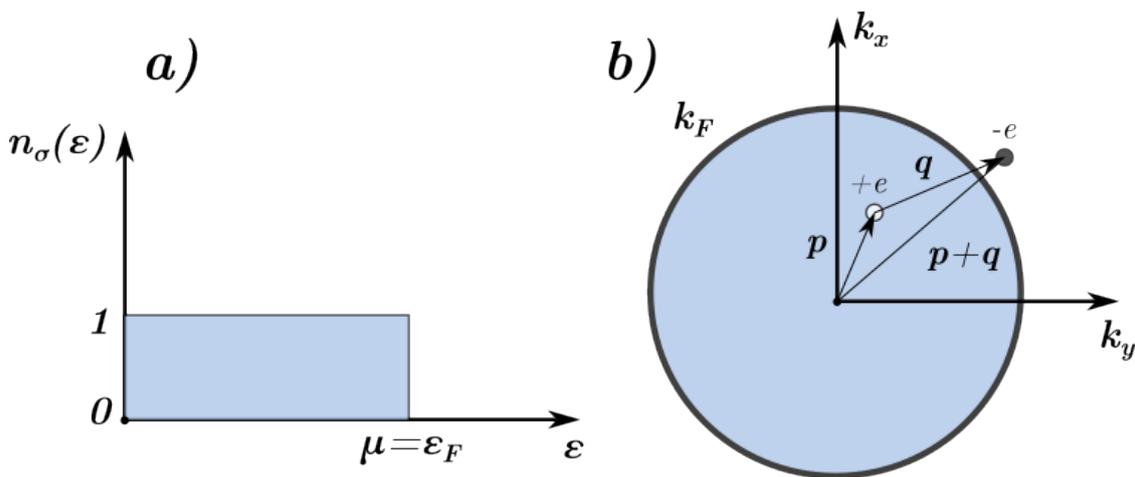


Рис. 35: Структура ферми-распределения при $\theta = 0$: **a)** вид функции распределения $n_\sigma(\varepsilon) = \Theta(\mu - \varepsilon)$; **b)** структура электрон-дырочных элементарных возбуждений системы

Найдем, как связан граничный импульс Ферми с количеством частиц в системе. Для этого воспользуемся равенством:

$$N = \sum_{p\sigma} n_{p\sigma}.$$

Эту сумму вычислим при помощи формулы для **плотности состояний 3D ферми-газа**:

$$\begin{aligned}
N/V &= \frac{1}{V} \sum_{p\sigma} n_{p\sigma} = \int_0^{\infty} g(E) \Theta(E - \varepsilon_F) dE = \\
&= \frac{\gamma}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \sqrt{E} dE = \frac{\gamma}{6\pi^2 \hbar^3} (2m\varepsilon_F)^{3/2}.
\end{aligned}$$

Отсюда имеем следующие соотношения (для $s = 1/2$, $\gamma = 2$):

$$p_F = \hbar k_F = \hbar \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}, \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

Заметим, что при переходе от суммы по переменным (\mathbf{p}, σ) к интегралу мы "забыли" про суммирование по σ , так как вырождение по спину уже учтено в плотности состояний $g(E)$.

Энергия Ферми имеет тот же порядок, что и **температура вырождения** θ_0 квантового газа по отношению к трансляционному движению.

При помощи плотности состояний мы также легко находим и полную энергию ферми-газа при нулевой температуре:

$$\begin{aligned}
\mathcal{E} &= \sum_{p\sigma} n_{p\sigma} \varepsilon(\mathbf{p}) = V \cdot \frac{\gamma}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} E^{3/2} dE = \\
&= \frac{\gamma V}{10\pi^2 \hbar^3} (2m\varepsilon_F)^{3/2} \varepsilon_F = \frac{3}{5} N \varepsilon_F.
\end{aligned}$$

Модель идеального газа часто применяется для описания электронов в металле (модель Зоммерфельда или модель "желе"), так что полезно численно оценить полученные величины для этого случая. Если взять для концентрации электронов величину $N/V \sim 10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$, то для энергии Ферми получим $\varepsilon_F \sim 10^5$ ($\sim 5 \text{ эВ}$). Для скорости электронов на границе сферы Ферми мы получим такую оценку: $v_F = p_F/m_e \sim 10^6 \text{ м/с}$. Таким образом, даже при комнатной температуре электронный газ в металлах является существенно вырожденным.

Элементарные возбужденные состояния системы будут представлять из себя *пары электрон-дырка*, которые образуются в результате перемещения одного из электронов из состояния с импульсом \mathbf{p} под сферой Ферми в состояние с импульсом $\mathbf{p} + \mathbf{q}$ над сферой Ферми (см. рисунок 35(b)). Энергию такого возбуждения легко вычислить:

$$\varepsilon_{pq} = \frac{(\mathbf{p} + \mathbf{q})^2}{2m} - \frac{p^2}{2m} = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}}{m} + \frac{q^2}{2m},$$

где $|\mathbf{p}| < p_F$, $|\mathbf{p} + \mathbf{q}| > p_F$.

Случай $\theta \ll \varepsilon_F$

Как видно из полученных выше оценок, этот случай является наиболее часто встречающимся на практике. Теперь распределение Ферми больше не задается Θ -функцией, но по-прежнему имеет характерную ступенчатую форму. Это позволяет приближенно рассчитывать температурные поправки к результатам, полученным для основного состояния при $\theta = 0$.

Для числа частиц в системе и ее внутренней энергии справедливы следующие выражения:

$$\mathcal{N} = \sum_{p\sigma} n_{p\sigma} = V \int_0^\infty g(E)n(E)dE = V g_0 I_{1/2},$$

$$\mathcal{E} = \sum_{p\sigma} n_{p\sigma} \varepsilon(\mathbf{p}) = V g_0 I_{3/2},$$

где $g_0 = (2m)^{3/2}/(2\pi^2 \hbar^3)$, $I_{1/2}$ и $I_{3/2}$ - фермиевские интегралы:

$$I_\nu = \int_0^\infty E^\nu n_F(E) dE, \quad n_F(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/\theta} + 1}.$$

Не останавливаясь на математических подробностях вычисления интегралов $I_{1/2}$ и $I_{3/2}$, выпишем сразу результат их температурного разложения:

$$\mathcal{N} = g_0 V \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 + \dots \right],$$

$$\mathcal{E} = g_0 V \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 + \dots \right].$$

При $\theta = 0$ мы имели:

$$\mathcal{N} = \frac{2}{3} g_0 V \mu_0^{3/2}, \quad \mu_0 = \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{\mathcal{N}}{V} \right)^{2/3},$$

поэтому из соотношения для \mathcal{N} мы получаем:

$$1 = \left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \dots \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2} = 1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu}\right)^2 + \dots$$

Отсюда мы получаем окончательное выражение для химического потенциала:

$$\mu(\theta, V, \mathcal{N}) = \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_0}\right)^2 + \dots \right)$$

Теперь (как это объяснялось [здесь](#)) мы можем исключить химический потенциал из выражения для удельной энергии системы и записать ее в переменных (θ, v) :

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{E}}{V} = \frac{3}{5} \mu_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_0}\right)^2 + \dots \right).$$

Это позволяет установить калорическое уравнение состояния вырожденного ферми-газа:

$$c_{VN} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right)_{VN} = \frac{\pi^2}{2} \frac{\theta}{\varepsilon_F} \left(1 + O\left(\frac{\theta^2}{\varepsilon_F^2}\right) \right).$$

Линейную зависимость теплоемкости для ферми-газа можно понять и из более простых качественных соображений. Действительно, в тепловом движении при отличной от нуля температуре принимают участие только электроны и дырки, образовавшиеся в результате перехода части электронов из состояний с энергией ниже уровня Ферми в состояния выше уровня Ферми. Количество ΔN одночастичных состояний в полосе шириной $\Delta \varepsilon$ вблизи сферы Ферми можно оценить так:

$$\Delta N \simeq \left. \frac{dN}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \Delta \varepsilon.$$

Если считать, что $\Delta \varepsilon \sim \theta$, то мы, как раз, получим оценку количества электрон-дырочных пар при температуре θ :

$$\Delta N \simeq \frac{3}{2} N \frac{\theta}{\varepsilon_F}.$$

Если теперь чисто классически считать, что на каждое элементарное возбуждение приходится в среднем энергия $3\theta/2$, то для удельной энергии ферми-газа получим

такую оценку:

$$\varepsilon(\theta) \simeq \varepsilon(0) + \frac{9}{4} \frac{\theta^2}{\varepsilon_F}.$$

Отсюда находим и удельную теплоемкость:

$$c_{VN} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \simeq \frac{9}{2} \frac{\theta}{\varepsilon_F},$$

что очень близко к более точному результату, полученному выше.

Для нахождения уравнение состояния идеального ферми-газа необходимо воспользоваться выражением для Ω -потенциала:

$$\begin{aligned} \Omega &= -\theta \sum_{p\sigma} \ln(1 + e^{-(\varepsilon(p)-\mu)/\theta}) = \\ &= -\theta g_0 V \int_0^\infty E^{1/2} dE \ln(1 + e^{-(E-\mu)/\theta}) = \\ &= -\theta g_0 V \left\{ \frac{2}{3} E^{3/2} \ln(1 + e^{-(E-\mu)/\theta}) \Big|_{E=0}^\infty - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{E^{3/2} (-e^{-(E-\mu)/\theta})}{1 + e^{-(E-\mu)/\theta}} \left(-\frac{1}{\theta}\right) dE \right\}. \end{aligned}$$

Первое слагаемое в фигурных скобках обращается в ноль и мы получаем следующее:

$$\Omega = -\frac{2}{3} g_0 V \int_0^\infty \frac{E^{3/2} dE}{1 + e^{(E-\mu)/\theta}} = -\frac{2}{3} \mathcal{E}.$$

С другой стороны, мы **знаем**, что $\Omega = -pV$. Это позволяет нам получить простую универсальную формулу, справедливую не только в вырожденном случае, но и при произвольной температуре:

$$pV = \frac{2}{3} \mathcal{E} \Leftrightarrow pv = \frac{2}{3} \varepsilon.$$

Если теперь подставить в это выражение формулу для ε , полученную выше, то для вырожденного газа будем иметь такое **уравнение состояния**:

$$pv = \frac{2}{3}\varepsilon = \frac{2}{5}\mu_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right).$$

Источники: [КТ2], Гл. 2, & 2, стр. 148; [ЛЛ5], & sect 53, 57-58, стр. 179

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [III начало термодинамики](#)
- [Идеальные квантовые газы](#)
- [Термодинамика Бозе-газа](#)
- [Фермиевские интегралы](#)
- [Эффективность рефрижератора растворения](#)

13.3 Термодинамика Бозе-газа

Для простоты будем считать, что бозе-частицы, составляющие идеальный газ, имеют нулевой спин. Это практически не нарушает общности рассмотрения.

Случай $\theta = 0$

Так как для бозонов, **в отличие от фермионов, принцип запрета Паули** ничего не запрещает, то при нулевой температуре все бозоны "свалются" в основное состояние с нулевой энергией ("конденсат"). Средние числа заполнения будут при этом такими:

$$n_p = \begin{cases} N, & p = 0, \\ 0, & p \neq 0 \end{cases}$$

Соответственно, для энергии системы мы будем иметь:

$$\mathcal{E}_0 = \sum_p \varepsilon(p)n_p = 0.$$

Простейшим элементарным возбуждением такой системы будет отдельная частица с импульсом p и энергией $\varepsilon(p) = p^2/(2m)$, вышедшая из конденсата.

Отметим, что для химического потенциала Бозе-газа должно выполняться следующее неравенство: $\mu \leq 0$. Действительно, если мы рассмотрим число заполнения n_0 для состояния с нулевой энергией и импульсом, то мы получим:

$$n_0 = \frac{1}{e^{-\mu/\theta} - 1}.$$

Это число может быть положительным только в случае $\mu < 0$. Случай $\mu = 0$ особый и мы обсудим его ниже.

Рассмотрим теперь, как полученный из общих соображений результат для n_p соотносится со взятием предела $\theta \rightarrow 0$ в **бозевском распределении**:

$$\forall p : n_p = \frac{1}{e^{(\varepsilon(p)+\lambda)/\theta} - 1} \Big|_{\theta \rightarrow 0} \rightarrow 0,$$

где $\lambda = -\mu > 0$. Этот результат, очевидно, предыдущим нашим выводам противоречит. Ситуацию можно исправить, если предположить, что при $\theta \rightarrow 0$ верно следующее:

$$\frac{\lambda}{\theta} \rightarrow \frac{1}{N}.$$

В этом случае $n_{p\sigma} \rightarrow 0$ при $p \neq 0$, а при $p = 0$ мы получим:

$$n_0 \rightarrow \frac{1}{e^{1/N} - 1} \rightarrow N.$$

Последний переход подразумевает взятие статистического предела: $N, V \rightarrow \infty, N/V = v = \text{const}$. Тем не менее, если мы запишем полное число частиц в системе, то, в том же статистическом пределе, мы получим:

$$N|_{\theta \rightarrow 0} = \sum_p n_p = V \int_0^{\infty} n(E)g(E)dE = 0,$$

где $g(E) = (2m)^{3/2} \sqrt{E}/(4\pi^2 \hbar^3)$ - спектральная **плотность состояний идеального бозе-газа**. Такой парадоксальный результат получается потому, что значение $n(0)$ не играет никакой роли в интеграле, т.к. умножается на нулевую плотность состояний: $g(0) = 0$. В итоге, для получения корректных результатов в том случае, когда n_0 становится макроскопически большим, его необходимо отделять от остальной суммы перед выполнением предельной процедуры:

$$N = n_0 + \sum_{p \neq 0} n_p.$$

Рассмотрим теперь, с учетом этих "подводных камней", случай отличной от нуля температуры.

Случай $\theta > 0$

Запишем формулу для числа частиц в системе:

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{e^{\lambda/\theta} - 1} + V \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E}}{e^{(E+\lambda)/\theta} - 1} = \\ &= \frac{1}{e^{\lambda/\theta} - 1} + V \frac{(2m\theta)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x+\lambda/\theta} - 1}. \end{aligned}$$

Левая часть записанного соотношения, а также второе слагаемое в правой части имеют аддитивную асимптотику по N (то есть $\sim N^1$). Отсюда следует, что для первого слагаемого, n_0 , в правой части есть только два варианта: (1) $n_0 \sim N^1$ и (2) $n_0 \sim N^0$. Рассмотрим их по очереди.

Вырожденный случай, $n_0 \sim N^1$. Для n_0 мы можем записать следующее выражение:

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{1}{e^{\lambda/\theta} - 1} = N \varphi(\theta, v) \Rightarrow \\ \Rightarrow e^{\lambda/\theta} &= 1 + \frac{1}{N \varphi}, \quad \frac{\lambda}{\theta} \simeq \frac{1}{N \varphi(\theta, v)}. \end{aligned}$$

В пределе $N \rightarrow \infty$ для числа частиц имеем такую формулу:

$$N = N \varphi + V \frac{(2m\theta)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1}$$

Интеграл по x берется с использованием интегрального представления ζ - функции Римана:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{p-1} dx}{e^x - 1} = \Gamma(p)\zeta(p).$$

Для $p = 3/2$ имеем $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, $\zeta(3/2) = 2.612 \dots$, и мы приходим к такому результату:

$$1 = \varphi(\theta, \nu) + \nu \frac{2\pi(2m\theta)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot 2.612 \dots$$

При $\theta = 0$ будет $n_0 = N$ и $\varphi = 1$. При повышении температуры и фиксированном ν величина φ монотонно уменьшается. Очевидно, что это уменьшение возможно только до нулевого значения φ , так как числа заполнения не могут быть отрицательными. Условие $\varphi(\theta, \nu) \geq 0$ дает для θ такие ограничения:

$$0 \leq \theta \leq \theta_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{\nu}\right)^{2/3} \frac{4\pi}{[\zeta(3/2)]^{2/3}} \simeq \frac{3.31\hbar^2}{m\nu^{2/3}} \sim \theta,$$

где θ - **температура вырождения** квантового газа по отношению к трансляционному движению. Если же мы фиксируем температуру и изменяем ν , то вырожденный случай реализуется в таких пределах:

$$0 \leq \nu \leq \nu_0 \simeq \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^{3/2} \frac{6.02}{\theta^{3/2}}.$$

Справедливо также следующее соотношение:

$$\frac{\nu}{\nu_0} = \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2}.$$

Температуру θ_0 называют *температурой бозе-конденсации*. Если подставить полученную для θ_0 формулу в выражение для n_0 , то мы будем иметь:

$$n_0 = N\varphi = N \left(1 - \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2}\right).$$

Для чисел заполнения с $p \neq 0$ мы будем иметь обычное бозевское распределение с $\mu = \mu = 0$:

$$n_p = \frac{1}{\exp\left\{\frac{p^2}{2m\theta}\right\} - 1}, \quad p \neq 0.$$

Обратим внимание, что бозе-конденсация происходит **только** в импульсном пространстве. В реальном пространстве никакого расслоения частиц на фазы не происходит - они равномерно перемешаны друг с другом и заполняют весь объем системы.

Невырожденный случай: $n_0 \sim N^0$. В этом случае $\lambda/\theta \sim N^0$, $\mu \neq 0$ и мы можем использовать обычные формулы для бозе-распределения:

$$n_p = \frac{1}{\exp \left\{ \frac{p^2}{2m\theta} + \frac{\lambda}{\theta} \right\} - 1},$$

$$\frac{N}{V} = \frac{(2m\theta)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x+\lambda/\theta} - 1}$$

Теперь конденсата нет и все частицы принимают участие в тепловом движении. Область существования данного решения легко установить из следующего неравенства:

$$\frac{1}{v} \frac{4\pi^2 \hbar^3}{(2m\theta)^{3/2}} = \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x+\lambda/\theta} - 1} \leq \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} =$$

$$= \frac{1}{v} \frac{4\pi^2 \hbar^3}{(2m\theta_0)^{3/2}} \Rightarrow \theta \geq \theta_0.$$

То есть, для идеального бозе-газа область состояний с $\mu \neq 0$ совпадает с областью невырожденных состояний.

Термодинамические свойства

Здесь мы тоже рассмотрим вырожденный и невырожденный случаи отдельно.

Вырожденный случай. Так как конденсат не дает вклада в энергию, то мы можем записать:

$$\mathcal{E} = \sum_p \varepsilon(p) n_p = N \cdot \frac{V}{N} \frac{\theta(2m\theta)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}.$$

Введем масштабную единицу энергии при помощи соотношения:

$$\frac{N}{V} = \frac{(2m\theta_0)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

Так как $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$, $\zeta(5/2) = 1.341 \dots$, то для удельной энергии мы получаем:

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{E}}{N} = \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \theta \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2} \simeq 0.77 \frac{\theta^{5/2}}{\theta_0^{3/2}}.$$

Из этой формулы сразу следует такое соотношение для удельной теплоемкости:

$$c_{VN} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right)_v \simeq 1.92 \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2}$$

Для Ω - потенциала бозе-газа справедливо то же соотношение, что и для ферми-газа:

$$\Omega = -\frac{2}{3} \mathcal{E}.$$

Отсюда имеем следующее:

$$-\frac{2}{3} \mathcal{E} \simeq -0.513 N \theta \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{3/2} = -0.513 N \theta \frac{v}{v_0} = -pV.$$

В результате сразу получаем уравнение состояния:

$$p \simeq 0.513 \theta \frac{1}{v_0} = 0.085 \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} \theta^{5/2}.$$

То есть, для вырожденного бозе-газа давление не зависит от удельного объема.

Невырожденный случай. Для температур $\theta \gg \theta_0$ можно получить следующие формулы:

$$\frac{pV}{\theta} = 1 - \frac{\pi^{3/2} \hbar^3}{4v(m\theta)^{3/2}} + \dots \simeq 1 - 0.462 \left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^{3/2} + \dots,$$

$$\varepsilon = \frac{3}{2} pV \simeq \frac{3}{2} \theta \left(1 - 0.462 \cdot \left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^{3/2} + \dots\right),$$

$$c_{VN} \simeq \frac{3}{2} + 0,346 \cdot \left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^{3/2} + \dots$$

Бозе-газы с переменным числом частиц

Рассмотрение выше относилось к системам с фиксированным числом частиц. Модель идеального бозе газа, тем не менее, часто применяется и к газам, состоящим из *квазичастиц* **aka** квантованных по энергии элементарных возбуждений системы. Наиболее характерными примерами таких систем является газ *фотонов* в полых резонаторах, описывающий элементарные возбуждения электромагнитного поля и газ *фононов*, который **возникает** при описании квантованных колебаний кристаллических решеток в гармоническом приближении. В этом случае число N квазичастиц не сохраняется и само должно определяться из условий термодинамического равновесия. Если система, например, находится в условиях фиксированных объема V и температуры θ , то равновесие **определяется** минимумом свободной энергии \mathcal{F} :

$$\delta\mathcal{F} = 0, \quad \delta^2\mathcal{F} > 0.$$

Отсюда, в частности, следует, что должно выполняться такое равенство:

$$\left(\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial N}\right)_{\theta V} = 0.$$

Но из определения свободной энергии мы знаем, что $\partial\mathcal{F}/\partial N = \mu$. Таким образом, мы приходим к заключению, что для систем с переменным числом частиц должно выполняться тождество:

$$\mu = 0.$$

В результате, бозе-распределение для таких систем дается формулой:

$$n(E) = \frac{1}{e^{E/\theta} - 1}.$$

В этом случае никакой бозе-конденсации не будет, а элементарные возбуждения просто "вымерзают" с понижением температуры системы. Термодинамика бозе-газа с $\mu = 0$ существенно зависит от конкретного закона дисперсии квазичастиц. Если закон дисперсии квазичастиц линейный, $\varepsilon(p) \sim p$, то, в частности, мы должны иметь кубическую зависимость удельной теплоемкости от температуры:

$$c \sim \theta^3,$$

подобно тому, как это было получено для фононного газа в кристалле.

Источники: [КТ2], Гл. 2, & 2, стр. 148; [ЛЛ5], & 54, 56, стр. 180

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **III начало термодинамики**
- **Идеальные квантовые газы**

14 Приложения (к лекции 8)

14.1 Фермиевские интегралы

Вычисление термодинамических характеристик **вырожденного ферми-газа** так или иначе сводится к расчету интегралов I_ν вида:

$$I_\nu = \int_0^\infty E^\nu n(E) dE, \quad n(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/\theta} + 1}.$$

При помощи формулы интегрирования по частям этот интеграл можно преобразовать так:

$$I_\nu = n(E) \frac{E^{\nu+1}}{\nu+1} \Big|_{E=0}^\infty + \frac{1}{\nu+1} \int_0^\infty \left(-\frac{\partial n(E)}{\partial E} \right) E^{\nu+1} dE.$$

Первое слагаемое после подстановки пределов обращается в ноль, а второе слагаемое носит характер интеграла от произведения регулярной части $E^{\nu+1}$ на δ -образную функцию, центрированную возле значения $E = \mu$.

Для оценки этого интеграла введем переменную $x = (E - \mu)/\theta$. Тогда будем иметь следующее:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial n(E)}{\partial E} dE &= -\frac{\partial n}{\partial x} dx = \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{e^x + 1} dx = \\ &= g(x) dx, \quad g(x) = \left(\frac{1}{2 \operatorname{ch}(x/2)} \right)^2 = g(-x). \end{aligned}$$

Сам фермиевский интеграл теперь запишется так:

$$I_\nu = \frac{1}{\nu+1} \int_{-\mu/\theta}^\infty (\mu + \theta x)^{\nu+1} g(x) dx.$$

Бином $(\mu + \theta x)^{\nu+1}$ можно разложить по степеням $\theta x/\mu$ (область интегрирования эффективно ограничивается затухающей экспонентой в $g(x)$, поэтому большие x сильного вклада в интеграл не вносят), что дает следующее:

$$I_\nu = \frac{1}{\nu+1} \int_{-\mu/\theta}^{\infty} \mu^{\nu+1} \left(1 + (\nu+1) \frac{\theta}{\mu} x + \frac{\nu(\nu+1)}{2} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 x^2 + \dots \right) g(x) dx.$$

Пределы интегрирования мы можем распространить до бесконечности, так как это даст экспоненциально малую поправку к интегралу, несущественную на фоне степенной функции. Задача вычисления I_ν теперь свелась к нахождению интегралов J_k следующего вида:

$$J_k = \int_{-\infty}^{\infty} x^k g(x) dx.$$

Ввиду четности $g(x)$ очевидно, что $J_{2n+1} = 0$. Для расчета J_{2n} воспользуемся производящим интегралом:

$$J(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\alpha x} g(x) dx = J_0 + \frac{\alpha^2}{2} J_2 + \dots$$

При $|\alpha| < 1$ этот интеграл сходится и достаточно просто берется:

$$J(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\alpha x} e^x dx}{(e^x + 1)^2} = \int_0^{\infty} \frac{u^\alpha du}{(u+1)^2}.$$

Последний интеграл можно взять при помощи теории вычетов и получить:

$$J(\alpha) = \frac{\pi \alpha}{\sin \pi \alpha} = 1 + \frac{1}{6} \pi^2 \alpha^2 + \dots$$

Таким образом, $J_0 = 1$, $J_2 = \frac{\pi^2}{3}$ и мы приходим к такой формуле для фермиевского интеграла:

$$I_\nu = \frac{\mu^{\nu+1}}{\nu+1} \left(1 + (\nu+1) \nu \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 + \dots \right).$$

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Термодинамика Ферми-газа**

14.2 Плотность состояний для идеального квантового газа

Найдем **спектральную плотность состояний** для идеального газа фермионов или бозонов. Для этого рассмотрим частицы в кубическом "ящике" со стороной L . Как обычно, в таком случае компоненты импульса частиц должны быть подчинены условию:

$$p_i = \frac{\hbar \pi n_i}{L}, \quad n \in \mathbb{Z}, \quad i = x, y, z.$$

Теперь мы можем сосчитать R -функцию системы и найти плотность состояний. Рассмотрим отдельно двумерный (2D) и трехмерный (3D) случаи.

2D случай

В этом случае допустимые состояния в p - пространстве образуют двумерную квадратную решетку с площадью элементарной ячейки

$$\Delta S_p = \Delta p_x \Delta p_y = \frac{(\hbar \pi)^2}{L^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{S},$$

где S - площадь системы (в нашем случае 2D-"ящика").

На каждое импульсное состояние приходится $\gamma = 2s + 1$ возможных спиновых состояний (сообразно количеству допустимых проекций спина s на ось z). Таким образом, мы приходим к следующей формуле для числа состояний с энергией, не превосходящей E :

$$R(E) = \frac{1}{4} \cdot \frac{\pi p_0^2}{\Delta S_p} \cdot \gamma,$$

где $p_0 = \sqrt{2mE}$ (для нерелятивистских частиц). Коэффициент $1/4$ возникает из-за требования положительности компонент импульса p_i , т.к., например, $\mathbf{p}_1 = (p_i, p_j)$ и $\mathbf{p}_2 = (-p_i, p_j)$ соответствуют одному и тому же квантовому состоянию.

С учетом того, что $p_0 = \sqrt{2mE}$, формулу для $R(E)$ можно переписать так:

$$R(E) = \frac{1}{4} \cdot \frac{2\pi m E}{\pi^2 \hbar^2} S \cdot \gamma = \frac{\gamma m E}{2\pi \hbar^2} S.$$

Теперь мы легко найдем плотность состояний $g(E)$:

$$g(E) = \frac{1}{S} \frac{dR}{dE} = \frac{\gamma m}{2\pi \hbar^2}.$$

То есть, в двумерном случае плотность состояний идеального газа является константой.

3D случай

В трехмерном случае объем на одно допустимое состояние в p - пространстве дается такой формулой:

$$\Delta V_p = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{(\hbar \pi)^3}{L^3} = \frac{\pi^2 \hbar^3}{V},$$

где V - объем системы.

Для R -функции мы имеем такое выражение:

$$\begin{aligned} R(E) &= \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} p_0^3 \cdot \frac{\gamma}{\Delta V_p} = \frac{\pi p_0^3}{6} \cdot \frac{\gamma}{\hbar^3 \pi^3} V = \\ &= \frac{\gamma V}{6\pi^2 \hbar^3} (2mE)^{3/2}. \end{aligned}$$

Для спектральной плотности состояний получаем следующий результат:

$$g(E) = \frac{1}{V} \frac{dR}{dE} = \frac{\gamma}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E}.$$

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Термодинамика Ферми-газа](#)
- [Термодинамика Бозе-газа](#)

15 К лекциям 9-10

15.1 Охлаждение методом откачки паров

Идейно, одним из самых простых методов охлаждения является метод откачки паров той или иной жидкости. Так как при испарении молекулы уносят с собой энергию, то, не позволяя им вернуться обратно в жидкость, мы будем эффективно отбирать у системы тепло. Кроме того, сама жидкость может выполнять роль термостата для какой-то другой охлаждаемой системы.

Производительность метода можно легко оценить:

$$\dot{Q} = \dot{N}q,$$

где \dot{N} - количество молекул жидкости, удаляемых из системы в единицу времени, q - скрытая теплота парообразования. Для скорости падения температуры мы можем записать следующее:

$$\alpha N c \dot{\theta} = q \dot{N},$$

где $0 < \alpha < 1$ - коэффициент, учитывающий внешний приток тепла в систему, c - удельная теплоемкость. Если считать, что c и q не зависят от температуры (что, вообще говоря, не так), то записанное выше дифференциальное уравнение можно проинтегрировать и получить:

$$\begin{aligned} \alpha c (\theta_2 - \theta_1) &= q \ln \frac{N_2}{N_1}, \\ \theta_2 &= \theta_1 + \frac{q}{\alpha c} \ln \frac{N_2}{N_1}, \\ \frac{|\Delta N|}{N_1} &= 1 - e^{\alpha c (\theta_2 - \theta_1) / q}, \end{aligned}$$

где $\Delta N = N_2 - N_1$ - взятое с обратным знаком количество удаленных молекул.

Последнее соотношение позволяет оценить относительное количество жидкости, которое необходимо откачать для достижения той или иной температуры. Тем не менее, метод откачки паров имеет предел, связанный с падением давления насыщенных паров с температурой. Действительно, большинство насосов способны поддерживать не постоянный темп удаления молекул \dot{N} , а более-менее постоянную *быстроту откачки* \dot{V} :

$$\dot{N} = n\dot{V} = \frac{1}{\theta} \dot{V} p.$$

В результате, по мере падения p , величина \dot{N} будет неизбежно снижаться. Оценим теперь зависимость давления насыщенных паров жидкости $p(\theta)$ от температуры в простой модели, которая предполагает, что скрытая теплота парообразования q не зависит от температуры. Для этого используем **уравнение Клапейрона - Клаузиуса**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_{\text{ж}} - s_{\text{г}}}{v_{\text{ж}} - v_{\text{г}}} = \frac{q}{\theta(v_{\text{ж}} - v_{\text{г}})}.$$

Если использовать для газовой фазы модель идеального газа, а также учесть, что $v_{\text{ж}} \ll v_{\text{г}}$, то мы получим:

$$\frac{dp}{d\theta} \simeq \frac{qp}{\theta^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{qd\theta}{\theta^2} \Rightarrow p \sim e^{-q/\theta}.$$

Таким образом, мы получаем для эффективности охлаждения такую температурную зависимость:

$$\dot{Q} \sim \frac{1}{\theta} e^{-q/\theta}.$$

То есть, эффективность метода откачки экспоненциально падает по мере понижения температуры. Тем не менее, откачкой паров ${}^4\text{He}$ можно добиться температур до 0.7 К, а за счет откачки ${}^3\text{He}$ дойти до 0.3 К. Для получения еще более низких температур нужны другие методы:

- **откачка смеси** ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$
- адиабатическая кристаллизация ${}^3\text{He}$ (**метод Померанчука**)
- **адиабатическое размагничивание**

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Эффективность рефрижератора растворения**

15.2 Необратимое адиабатическое расширение

Рассчитаем влияние необратимого адиабатического расширения газа в пустоту на его температуру.

Согласно I началу термодинамики мы должны иметь:

$$\delta Q = d\mathcal{E} + pdV.$$

Условие адиабатичности означает, что $\delta Q = 0$, а расширение в пустоту означает, что $p = 0$. Таким образом, процесс расширения происходит с постоянной внутренней энергией:

$$d\mathcal{E} = 0.$$

Теперь рассчитаем дифференциальный температурный эффект при увеличении объема газа на величину dV . Для этого необходимо вычислить производную $(\partial\theta/\partial V)_{\mathcal{E}}$. Воспользуемся известным соотношением:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\theta}{\partial V}\right)_{\mathcal{E}} \left(\frac{\partial V}{\partial\mathcal{E}}\right)_{\theta} \left(\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\theta}\right)_V &= -1 \Rightarrow \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial\theta}{\partial V}\right)_{\mathcal{E}} &= -\frac{(\partial\mathcal{E}/\partial V)_{\theta}}{(\partial\mathcal{E}/\partial\theta)_V}. \end{aligned}$$

Для производной $(\partial\mathcal{E}/\partial\theta)_V$ имеем, по определению:

$$\left(\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\theta}\right)_V = C_V.$$

Производную $(\partial\mathcal{E}/\partial V)_{\theta}$ возьмем из математического следствия **II начала**:

$$\left(\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial V}\right)_{\theta} = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_V - p.$$

Таким образом, будем иметь:

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial V}\right)_{\mathcal{E}} = \frac{1}{C_V} \left[p - \theta \left(\frac{\partial p}{\partial\theta}\right)_V \right].$$

Если взять случай идеального газа $pV = N\theta$, то для дифференциального эффекта будем иметь:

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial V}\right)_{\mathcal{E}} = \frac{1}{C_V} \left[p - \frac{N\theta}{V} \right] = 0.$$

Т.е. идеальный газ при необратимом адиабатическом расширении вообще не будет охлаждаться. Более интересный результат получится для газа ван дер Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = N\theta.$$

В этом случае $(\partial p/\partial \theta)_V = N/(V - b)$ и для дифференциального эффекта получаем:

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial V}\right)_\mathcal{E} = -\frac{a}{V^2 C_V}.$$

Если считать, что теплоемкость не зависит от объема, то можно установить и величину интегрального эффекта расширения:

$$\theta_2 - \theta_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial \theta}{\partial V}\right)_\mathcal{E} dV = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Процесс Джоуля-Томсона**
- **Изоэнтропическое перетекание**

15.3 Процесс Джоуля-Томсона

Рассмотрим стационарный процесс перетекания газа через пористую перегородку, установленную в капилляре с адиабатически изолированными стенками. Пусть слева от перегородки давление и температура равны $p_1 = p + \Delta p$ и $\theta_1 = \theta + \Delta \theta$, соответственно, а справа: $p_2 = p$ и $\theta_2 = \theta$, где $\theta = k_B T$. Найдем связь между величинами Δp и $\Delta \theta$.

Выделим слева от перегородки порцию газа объемом Nv_1 . Работа, которая совершается над этой порцией, чтобы продавить ее через перегородку будет $W_1 = p_1 Nv_1$. С другой стороны, эта же порция газа с правой стороны сама совершит работу $W_2 = p_2 Nv_2$, так что суммарная работа, совершенная газом будет $\Delta W = p_2 Nv_2 - p_1 Nv_1$. Изменение внутренней энергии рассматриваемой порции газа за время перетекания будет $\Delta \mathcal{E} = N(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$. Тогда, в соответствии с **началом термодинамики**, мы можем записать:

$$\Delta Q = \Delta \mathcal{E} + \Delta W = N(\varepsilon_2 + p_2 v_2 - \varepsilon_1 - p_1 v_1) = N \Delta h = 0,$$

где Δh - изменение удельной энтальпии газа. Условие $\Delta Q = 0$ есть условие адиабатичности. Обратим внимание, что процесс продавливания - необратимый, так что мы не можем приравнять $\Delta Q = \theta \Delta S$ - это было бы ошибкой. В итоге мы полу-

чаем, что процесс перетекания газа является *изоэнтальпическим*. Для изменения удельной энтальпии Δh в переменных (p, θ, N) мы имеем ($\Delta N = 0$) :

$$\Delta h = \left(\frac{\partial h}{\partial \theta} \right)_p \Delta \theta + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_\theta \Delta p = 0.$$

Из свойств энтальпии следует, что:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \theta} \right)_p = c_p, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_\theta = \left(\frac{\theta ds + v dp}{dp} \right)_\theta = \theta \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_\theta + v.$$

Так как $d\mu = -sd\theta + vdp$, то мы можем записать еще и такое равенство:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_\theta = - \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p.$$

В результате имеем следующее выражение:

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta p} = W_h = \frac{\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_p - v}{c_p} = \frac{\theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta}{c_p \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\theta}.$$

Это соотношение описывает *дифференциальный эффект*. При конечной разности давлений разность температур будет определяться так:

$$\theta_2 - \theta_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\Delta \theta}{\Delta p} \right)_h dp.$$

Последняя формула описывает *интегральный эффект*. Знак эффекта зависит от **уравнения состояния** газа $p(\theta, v)$. Если $W_h > 0$ (т.е. газ охлаждается при дросселировании), то эффект называется положительным. Если же, напротив, $W_h < 0$, то эффект отрицателен. Также, как и для **необратимого адиабатического расширения**, для идеального газа эффект отсутствует: $W_h \equiv 0$. Условие $W_h = 0$ для неидеального газа задает *кривую инверсии* $p = p(\theta)$. Определим ее для простейшей модели газа ван дер Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = \theta.$$

При вычислениях удобно перейти к масштабным единицам, определяющим критические параметры газа:

$$\pi = \frac{p}{p_{\text{кр}}}, \quad \varphi = \frac{v}{v_{\text{кр}}}, \quad \tau = \frac{\theta}{\theta_{\text{кр}}},$$

где $p_{\text{кр}}, v_{\text{кр}}, \theta_{\text{кр}}$ находятся из условий:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\theta} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{\theta} = 0.$$

Выражения для критических параметров через параметры a и b газа получаются такими:

$$p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}, \quad v_{\text{кр}} = 3b, \quad \theta_{\text{кр}} = \frac{8a}{27b}.$$

В новых переменных уравнение состояния принимает вид:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2}.$$

Условие $W_h = 0$ приводит к такому уравнению:

$$\tau \left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)_{\varphi} + \varphi \left(\frac{\partial \pi}{\partial \varphi}\right)_{\tau} = 0.$$

Его решение дается следуюшей формулой:

$$\pi = 24\sqrt{3} \tau^{1/2} - 12\tau - 27,$$

которая и задает кривую инверсии для газа ван дер Ваальса в координатах (π, τ) . Реальные газы данная кривая описывает плохо, но качественный ее вид похож на то, что наблюдается на опыте.

Источник: [КТЗ], Гл. 4, & 2, стр. 218; Задачи к Гл. 4, Задача 9, стр. 244

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Изоэнтروпическое перетекание](#)

15.4 Изоэнтропическое перетекание

Рассмотрим стационарное протекание газа по трубе с адиабатически изолированными стенками и перегороденной турбиной Капицы, так что газ совершает работу за счет уменьшения своей внутренней энергии. Будем считать, что слева от

турбины давление и температура газа равны $p_1 = p + \Delta p$ и $\theta_1 = \theta + \Delta\theta$, соответственно, а справа: $p_2 = p$, $\theta_2 = \theta$, где $\theta = k_B T$. В отличие от **случая** необратимого адиабатического расширения, в данном случае процесс протекания является обратимым, так что условие адиабатичности запишется так:

$$\Delta s = \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_p \Delta\theta + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\theta \Delta p = \frac{1}{\theta} c_p \Delta\theta - \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \Delta p = 0.$$

Для температурного эффекта процесса имеем:

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta p} = \frac{\theta}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p = W_s.$$

Так как в подавляющем большинстве случаев $(\partial v / \partial \theta)_p > 0$ (тепловое расширение), то $W_s > 0$.

Если сравнить данный процесс с процессом **Джоуля-Томсона**, то можно заметить следующее:

$$W_s = W_h + \frac{v}{c_p} > W_h.$$

То есть, для охлаждения газа детандер Капицы более эффективен, нежели процесс дросселирования. Заметим также, что эффект отличен от нуля даже для идеального газа, в отличие от эффектов Джоуля-Томсона и **необратимого расширения** в пустоту.

Это используется здесь:

- **Содержание**

15.5 Эффективность рефрижератора растворения

Так как далее речь пойдет о смесях ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$, то сразу введем следующее обозначение для относительной концентрации атомов ${}^3\text{He}$ в растворе ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$:

$$x = \frac{N_3}{N_3 + N_4}.$$

Кроме того, все величины, относящиеся к ${}^3\text{He}$, будем снабжать индексом 3, а к ${}^4\text{He}$ - индексом 4. Также, для удобства, будем придерживаться обозначения $\theta = k_B T$.

Для понимания принципа работы рефрижератора растворения ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$ необходимо иметь в виду несколько эмпирических фактов:

- Атомы ${}^4\text{He}$ являются бозонами со спином равным нулю, в то время как атомы ${}^3\text{He}$ - фермионы со спином $s = 1/2$.

- Спектр элементарных возбуждений в ${}^4\text{He}$ линеен по импульсу при малых значениях энергии, так что теплоемкость ${}^4\text{He}$ падает с температурой по закону $c_4 \sim \theta^3$, как и теплоемкость фононного газа в **дебаевском кристалле**. В то же время, теплоемкость ${}^3\text{He}$, как и у **идеального ферми-газа**, имеет линейную зависимость от температуры $c_3 \sim \theta$. Это обстоятельство приводит к тому, что при рабочих температурах рефрижератора $\theta \sim 0.01 \text{ K}$, ${}^4\text{He}$ по отношению к ${}^3\text{He}$ в смеси ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$ ведет себя, фактически, как термостат с нулевой энтропией.
- Как чистый, так и растворенный в ${}^4\text{He}$, ${}^3\text{He}$ не является **идеальным ферми-газом**, а представляет из себя взаимодействующую **ферми-жидкость**. Ее свойства, тем не менее, можно приближенно описывать теми же формулами, что и для идеального ферми-газа, но состоящего уже не из атомов гелия, а из **частичеподобных элементарных возбуждений** с отличной от массы атома гелия **эффективной массой**. Эта масса зависит от концентрации x (см. рисунок 36(a)). В частности:

$$c_{VN} \simeq \frac{\pi^2}{2} \frac{\theta}{\varepsilon_F}, \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(3\pi^2 \frac{N_3}{V} \right)^{2/3} = \\ = \frac{\hbar^2}{2m^*(x)} \left(3\pi^2 \frac{x}{v(x)} \right)^{2/3}.$$

- Так как атомы ${}^3\text{He}$ имеют меньшую массу, то амплитуда **нулевых колебаний** для них выше, чем для ${}^4\text{He}$. Это приводит к тому, что удельный объем v_3 для чистого ${}^3\text{He}$ ($x = 1$) **больше**, чем для ${}^4\text{He}$ ($x = 0$). Для промежуточных концентраций верна следующая эмпирическая формула:

$$v(x) = (1 + 0.284x)v_4, \\ v_3 = 1.335v_4, \quad v_4 = 45.8 \times 10^{-24} \text{ см}^3.$$

- При температурах ниже 0.87 K происходит фазовое расслоение смеси. При этом образуются две фазы с разной концентрацией x атомов ${}^3\text{He}$. Величины концентраций в каждой фазе однозначно определяются температурой смеси. Соответствующая фазовая диаграмма показана на рисунке 36(b). Фаза с меньшим содержанием ${}^3\text{He}$ называется **d - фазой** (от англ. dilute - разреженный), а фаза с большей концентрацией ${}^3\text{He}$ называется **c - фазой** (от англ. concentrated

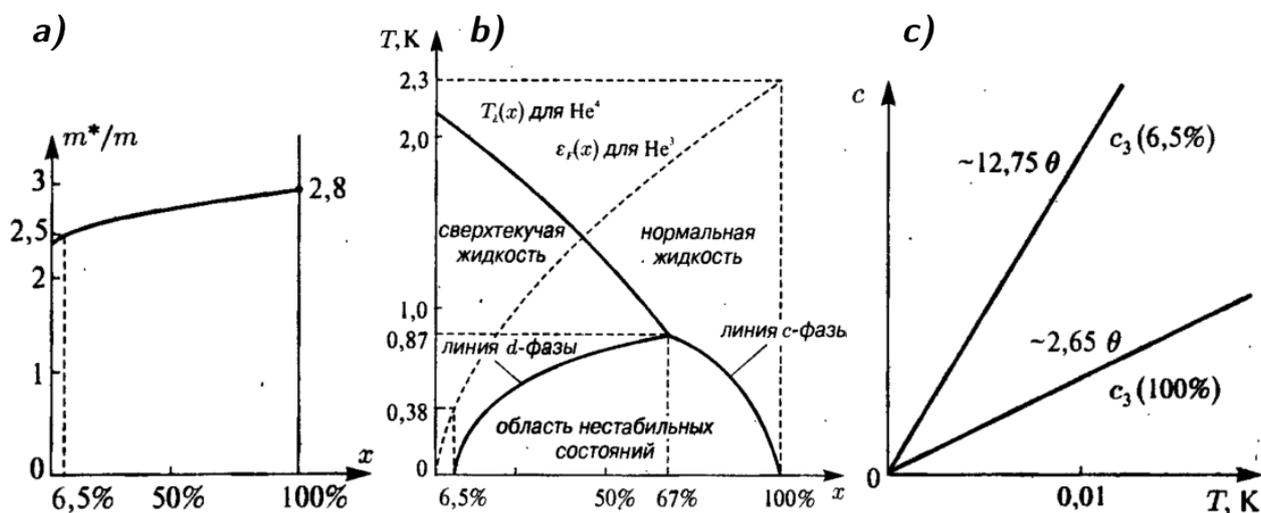


Рис. 36: Свойства растворов ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$: **a)** зависимость эффективной массы m^* от концентрации ${}^3\text{He}$ в растворе; **b)** фазовая диаграмма раствора; **c)** зависимость удельной теплоемкости ${}^3\text{He}$ от температуры при концентрациях 6.5% и 100%

- концентрированный). В соответствии с предыдущим пунктом, d - фаза является **более плотной**, чем c - фаза, и она в поле силы тяжести находится выше.

- Переход атомов гелия ${}^3\text{He}$ из одной фазы в другую является фазовым переходом первого рода и сопровождается скрытой теплотой парообразования. В этом смысле d -фаза по отношению к c -фазе "работает" так же, как газовая фаза над жидкостью. Существенным обстоятельством является то, что концентрация ${}^3\text{He}$, x_d , в d - фазе не стремится к нулю при $\theta \rightarrow 0$, а выходит на постоянное значение, равное $x_d(0) = 0.065$ (6.5%). Это приводит к тому, что эффективность откачки ${}^3\text{He}$ из d - фазы не стремится экспоненциально к нулю, как при обычной **откачке паров** в системе жидкость - газ. Именно благодаря этому удастся достигать температур около 10 мК. Температурные зависимости концентраций $x_d(\theta)$ и $x_c(\theta)$ при $\theta \rightarrow 0$ можно описать такими эмпирическими соотношениями:

$$x_d(T) \simeq 0.065(1 + 10T^2),$$

$$x_c(T) \simeq 1 - x_d = 1 - 0.85T^{3/2}e^{-0.56/T},$$

где T - температура в градусах Кельвина.

- Если использовать приведенные выше данные по эффективной массе и удельному объему растворов ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$, то для (удельных) теплоемкостей c - и d - фаз можно получить следующее (см. рисунок 36(c)):

$$c(6.5\%) \simeq 12.75\theta, \quad c(100\%) \simeq 2.65\theta, \quad \theta \rightarrow 0.$$

Теперь можно оценить "cooling power" \dot{Q} рефрижератора:

$$\dot{Q} = \dot{N}_3 q = \frac{\dot{N}_3}{N_A} N_A \theta (s(x_d) - s(x_c)),$$

где q - скрытая теплота перехода между c - и d - фазой, N_A - число Авогадро, а $s(x)$ - удельная энтропия c - и d - фаз. Если учесть связь энтропии с теплоемкостью:

$$s(\theta) = \int_0^\theta \frac{c(\theta')}{\theta'} d\theta',$$

то мы получаем $s(x) = c(x)$ и для скрытой теплоты верна такая оценка:

$$q \simeq \theta^2(12.75 - 2.65) = 10.1\theta^2.$$

Если перейти от удельных величин к молярным и от θ к температуре T в градусах Кельвина, то мы получим:

$$q \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right] \simeq T^2(106 - 22) = 84T[\text{K}]^2.$$

Для \dot{Q} в практических единицах имеем:

$$\dot{Q} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{с}} \right] = \frac{\dot{V}}{V_0} 0.065 \cdot 84T^2 = 84\dot{v}_3[\text{моль/с}] \cdot T[\text{K}]^2,$$

где \dot{V} - быстрота откачки, $V_0 = v(6.5\%)N_A$ - молярный объем d - фазы, \dot{v}_3 - скорость откачки ^3He из смеси в молях в секунду. При выводе последнего выражения была использована следующая цепочка равенств:

$$\begin{aligned} \frac{N_3}{N_A} &= \frac{N_3}{N_3 + N_4} \cdot \frac{N_3 + N_4}{V} \cdot \frac{V}{N_A} = \\ &= x \frac{V}{vN_A} = x \frac{V}{V_0}. \end{aligned}$$

Уже при $T < 0.3$ К эффективность охлаждения при помощи рефрижератора оказывается выше, чем эффективность откачки паров ^3He .

Это используется здесь:

- [Содержание](#)

- Охлаждение методом откачки паров
- Метод Померанчука

15.6 Метод Померанчука

Метод охлаждения, предложенный И.Я. Померанчуком, основан на особенности кривой плавления ${}^3\text{He}$ при низких температурах: при температуре ниже 0.316 К она (в координатах (p, θ)) имеет отрицательный наклон:

$$\frac{dp}{d\theta} < 0,$$

где $\theta = k_B T$. Из экспериментов известно, что удельный объем твердой фазы ${}^3\text{He}$ меньше, чем жидкой, на величину:

$$\Delta V_{\text{мол}} \simeq 1.31 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}.$$

В таком случае уравнение **Клапейрона-Клаузиуса** дает:

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{N_A(s_{\text{ж}} - s_{\text{т}})}{\Delta V_{\text{мол}}},$$

где Δs - скачок удельной энтропии, $\Delta v = \Delta V_{\text{мол}}/N_A$ - скачок удельного объема, N_A - число Авогадро. Отсюда немедленно получается следующий, на первый взгляд, парадоксальный результат:

$$s_{\text{ж}} < s_{\text{т}}.$$

Данная аномалия обусловлена наличием у ядер атомов ${}^3\text{He}$ собственного магнитного момента, связанного со спином. В твердом состоянии магнитные моменты антиферромагнитно упорядочиваются, но происходит это только при очень низкой температуре ($T_N \simeq 0.97 \times 10^{-3}$ К). Вблизи минимума кривой плавления моменты, напротив, разупорядочены. Так как спин ядра ${}^3\text{He}$ равен 1/2, то для него имеется два возможных состояния: "спин вверх" и "спин вниз". Если считать, что спины отдельных ядер не взаимодействуют между собой, то для удельной энтропии такой системы мы должны иметь:

$$s_{\text{т}}(\theta) \simeq \ln 2.$$

Фононную, то есть, связанную с колебаниями решетки, энтропию при столь низких температурах мы можем не учитывать - все фононы уже "вымерзли". В жидкости же энтропия определяется **ферми-жидкостной формулой**:

$$s_{\text{ж}} \simeq 2.65\theta$$

Зависимости $s_{\text{т}}(\theta)$ и $s_{\text{ж}}(\theta)$ пересекаются в точке $\theta_m = \ln 2/2.65 \approx 0.262$ К, что, с учетом грубости заложенных в оценку приближений, весьма близко к реальному значению 0.316 К. Соответственно, при $\theta < \theta_m$ имеем $s_{\text{ж}} < s_{\text{т}}$, а при $\theta > \theta_m$: $s_{\text{ж}} > s_{\text{т}}$. Как результат, при затвердевании ${}^3\text{He}$ тепло не выделяется, как для большинства других систем, а наоборот, поглощается. Таким образом, кристаллизуя ${}^3\text{He}$ можно понижать его температуру. Отметим, что ${}^4\text{He}$ имеет аналогичную аномалию на кривой плавления, но причина для $s_{\text{ж}} < s_{\text{т}}$ у него другая. Она связана с особенностями фононного спектра жидкой и твердой фазы, из-за которых $c_{\text{ж}} < c_{\text{т}}$, где $c \sim \theta^3$ - удельная теплоемкость.

Предположим, что в твердую фазу перешло $N_{\text{т}}$ атомов жидкости. Обозначим их относительное количество как $z = N_{\text{т}}/N$ (обычно $z \sim 20 - 30\%$). Если процесс кристаллизации был адиабатическим, то должно выполняться следующее равенство:

$$N s_{\text{ж}}(\theta_1) = N_{\text{т}} s_{\text{т}}(\theta_2) + (N - N_{\text{т}}) s_{\text{ж}}(\theta_2),$$

где θ_1 - температура ${}^3\text{He}$ до кристаллизации, а θ_2 - после. С учетом приведенных выше оценок для удельной энтропии жидкого и твердого состояний, это условие дает:

$$z \simeq \frac{2.65(\theta_1 - \theta_2)}{\ln 2 - 2.65\theta_2}.$$

Так как на практике $\theta_2 \sim 10^{-3}$ К, то вторым слагаемым в знаменателе можно пренебречь и получить:

$$\Delta\theta \simeq z \frac{\ln 2}{2.65} \simeq z\theta_m.$$

Для эффективности охлаждения ("cooling power") методом Померанчука имеем:

$$\dot{Q} = \dot{N}_{\text{т}}\theta(s_{\text{т}} - s_{\text{ж}}) \simeq \dot{N}_{\text{т}}\theta(\ln 2 - 2.65\theta).$$

При достаточно низкой температуре вторым слагаемым в скобках также можно пренебречь и, в практических единицах, получить такой результат:

$$\dot{Q} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{с}} \right] \simeq \dot{v} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{с}} \right] RT[\text{К}] \ln 2,$$

где $R \approx 8.31$ Дж/(моль · К) - универсальная газовая постоянная. Благодаря линейной зависимости эффективности от температуры метод Померанчука начинает выигрывать у **рефрижератора растворения** при температурах $T \lesssim 0.07$ К и позволяет получать температуры около 2 – 3 мК. К недостаткам метода можно отнести его одноразовость, в отличие от того же рефрижератора растворения, который может работать в непрерывном режиме.

Источник: [КТ2], Гл. 2, & 3, стр. 173-182

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Охлаждение методом откачки паров**

15.7 Адиабатическое размагничивание

Пусть нам известна теплоемкость кристаллической решетки, $C(\theta)$, которая при низких температурах задается **законом Дебая** $C(\theta) = a\theta^3$, а при высоких - **законом Дюлонга и Пти** $C(\theta) = \text{const}$. Получим уравнение адиабаты для **парамагнетика Кюри-Вейсса** и покажем, что адиабатическое выключение поля приводит к понижению температуры магнетика.

В соответствии со **II началом** для теплоемкости в нулевом поле имеем следующее соотношение:

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = \frac{C(\theta)}{\theta}.$$

Если теперь воспользоваться результатом **задачи** о парамагнетике в поле, то мы можем записать:

$$S(\theta, M) = \int_{\theta_a}^{\theta} \frac{C(\theta')}{\theta'} d\theta' - \frac{M^2}{2b} + S(\theta_a).$$

Если положить $\theta_a = 0$ (низкотемпературный случай), то мы получаем:

$$S(\theta, M) = \frac{a}{3}\theta^3 - \frac{1}{2b}M^2.$$

В случае же высоких температур результат будет таким:

$$S(\theta, M) - S(\theta_a) = C \ln \frac{\theta}{\theta_a} - \frac{1}{2b}M^2.$$

При адиабатическом выключении поля мы должны иметь $S(\theta_1, M) = S(\theta_2, 0)$, так что нам нужно сравнить температуры θ_1 и θ_2 . Для области низких температур условие $S_1 = S_2$ дает:

$$\theta_2^3 - \theta_1^3 = -\frac{3}{2ab}M^2 = -\frac{3b}{2a} \frac{H^2}{(\theta_1 - \theta_0)^2} < 0,$$

а в случае высоких температур мы получим такое условие:

$$\ln \frac{\theta_2}{\theta_1} = -\frac{1}{2bC}M^2 = -\frac{b}{2C} \frac{H^2}{(\theta_1 - \theta_0)^2} < 0.$$

Таким образом, в обоих случаях $\theta_2 < \theta_1$. Приведенный расчет оправдан только в области температур $\theta > \theta_0$. При этом существует минимальная температура $\theta_{\min} > \theta_0$ такая, что при $\theta_1 = \theta_{\min}$ мы получим $\theta_2 = \theta_0$. Если взять $\theta_1 < \theta_{\min}$, то в системе может произойти ферромагнитный переход, для которого использованные выше формулы уже не применимы.

Более подробно цикл процесса адиабатического размагничивания в координатах (S, θ) показан на рисунке 37.

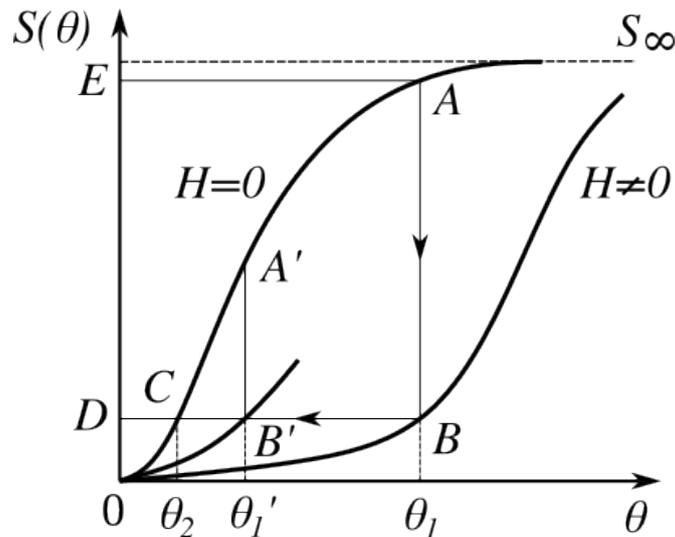


Рис. 37: Цикл процесса адиабатического размагничивания

При низких температурах теплоемкость и энтропия магнитной подсистемы

пропорциональна θ^3 , но при более высоких температурах магнитная подсистема становится полностью разупорядоченной и ее энтропия выходит на предельное значение $S_\infty = \ln(2s + 1)$, где s - спин отдельного магнитного момента. При этом температура насыщения много меньше температуры Дебая для решетки, так что вклад магнитной системы в этой области температур доминирует. Весь процесс охлаждения происходит таким образом:

- парамагнитный материал предохлаждают в нулевом магнитном поле до достаточно низкой температуры θ_1 , приводя его в контакт с термостатом при помощи теплового ключа. В качестве ключа используют либо механический, либо сверхпроводящий ключ, управляемый магнитным полем. Это состояние соответствует точке A на рисунке 37
- далее вводится магнитное поле, при сохранении теплового контакта с термостатом. Этот переход соответствует линии AB на рисунке 37. При этом магнитные моменты частично упорядочиваются полем и их энтропия уменьшается. Термостат получает количество тепла, которое можно вычислить так:

$$\Delta Q_{AB} = -\theta_1(S(\theta_1, H) - S(\theta_1, 0)) > 0$$

- следующим шагом тепловой ключ размыкается и магнитное поле адиабатически выключается. При этом происходит понижение температуры системы по линии BC за счет обмена теплом между магнитной и решеточной подсистемами
- далее система постепенно нагревается до исходной температуры за счет внешнего теплопритока и цикл охлаждения можно повторить. Точки A' и B' соответствуют области температур, где применима простая модель, рассмотренная выше

Наилучших результатов удастся добиться с использованием следующих парамагнитных солей:

- MAS: $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- FAA: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$,
- CPA: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$,
- CMN: $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Зависимости их удельной энтропии от температуры в нулевом магнитном поле и в поле $2T$ показаны на рисунке 38.

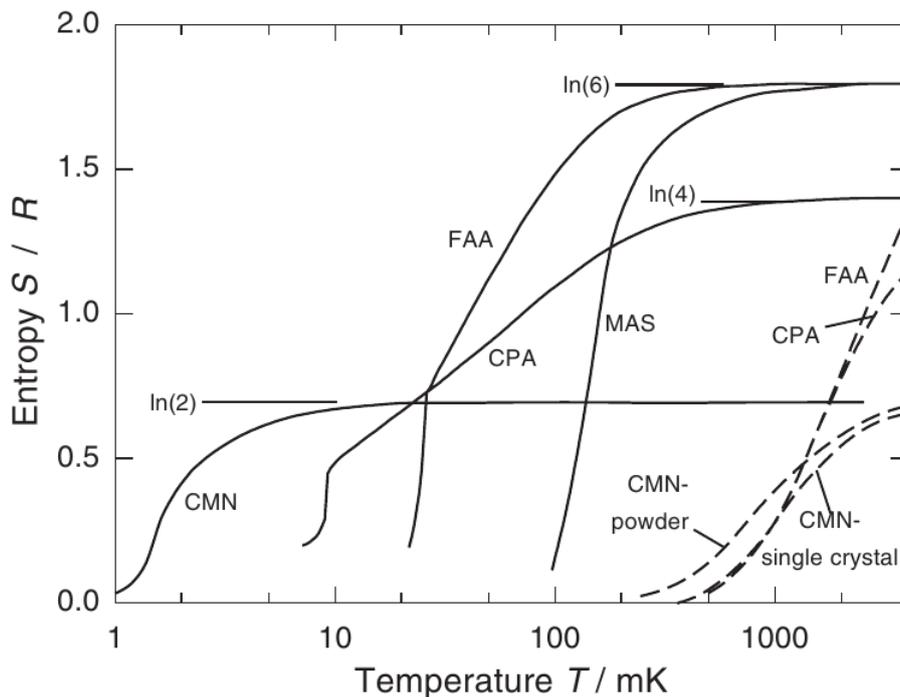


Рис. 38: Температурные зависимости удельной энтропии парамагнитных солей в нулевом магнитном поле (сплошные линии) и в поле $2T$ (пунктирные линии)

Наиболее низкие температуры около 2 мК удается получить с использованием CMN. Температура Кюри для данного соединения лишь немногим ниже: $T_0 \approx 1.9$ мК. Еще более низких температур удастся добиться за счет охлаждения ядерных спинов, так как для них ядерный магнетон примерно в 2000 раз ниже, чем магнетон Бора и, соответственно, температуры Кюри оказываются порядка 10^{-6} К. При этом, правда, приходится считаться с очень большими временами термализации ядерной и электронной подсистем, а также очень тщательно отсекал возможные пути притока тепла в систему (токи Фуко, переход орто-пара- в атомах водорода, тепловое излучение и т.п.). Обычно криостаты ядерного размагничивания двухступенчатые - первая ступень охлаждается за счет размагничивания парамагнитной соли, а вторая уже за счет ядерных магнитных моментов.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Охлаждение методом откачки паров**

16 Приложения (к лекциям 9-10)

16.1 Общие условия равновесия фаз

Однокомпонентная система

Предположим, что у нас есть двухфазная однокомпонентная (т.е. все частицы одинаковы) система типа жидкость-газ, заключенная в сосуде под поршнем с фиксированным давлением p и температурой θ . **Условиями равновесия** такой системы является следующая пара соотношений:

$$\begin{cases} (\delta G)_{\theta p N} = \delta(\mu_1(\theta, p)N_1 + \mu_2(\theta, p)N_2) = 0, \\ \delta N = \delta(N_1 + N_2) = 0. \end{cases}$$

Из второго соотношения следует, что $\delta N_1 = -\delta N_2$. После подстановки этого условия в первое уравнение мы получим:

$$\mu_1(\theta, p) = \mu_2(\theta, p).$$

Если аналитические выражения для μ_1 и μ_2 известны, то из этого условия получим уравнение кривой фазового равновесия $p = p(\theta)$. Далее, так как $d\mu = -sd\theta + vd p$, то нам известны и удельные объемы обеих фаз как функции давления p и температуры θ :

$$v_1 = \frac{\partial \mu_1(\theta, p)}{\partial p}, \quad v_2 = \frac{\partial \mu_2(\theta, p)}{\partial p}.$$

Если использовать связь между p и θ вдоль кривой фазового равновесия, то каждое из этих выражений можно превратить в уравнение кривой $v_1 = v_1(p)$ и $v_2 = v_2(p)$ в $p - v$ - координатах. Эти две кривые задают границы двухфазного состояния со стороны чистой фазы 1 и фазы 2 в $p - v$ координатах.

Многокомпонентная система

Рассмотрим теперь более общую ситуацию: пусть есть система из n фаз и k химически не реагирующих компонент. Выберем какую-то компоненту i и запишем для нее условия фазового равновесия:

$$\mu_1^{(i)} = \mu_2^{(i)} = \dots = \mu_n^{(i)}.$$

Эти условия составляют $n - 1$ уравнение. Для всех k компонент мы получим $k(n - 1)$ уравнений. Термодинамическое состояние системы задается переменными p , θ и $k - 1$ относительными концентрациями компонент для каждой из n фаз. То есть, чтобы задать состояние системы необходимо $2 + n(k - 1)$ переменных. Если вычесть из этого числа количество связей, накладываемых условиями равновесия, то мы получим число f независимых параметров, которые характеризуют такое равновесное многофазное состояние:

$$f = 2 + n(k - 1) - k(n - 1) = 2 + k - n.$$

Это соотношение называют *правилом фаз Гиббса*, а число f - *числом степеней свободы* многофазной системы. Например, если система однокомпонентная с $k = 1$, то в случае двух фаз $n = 2$ и мы имеем $f = 1$. Т.е. равновесие задается линией фазового равновесия в координатах (p, θ) . Если система трехфазная, то $n = 3$ и $f = 0$. То есть, три фазы могут сосуществовать в однокомпонентной системе только в одной точке, которая называется *тройной точкой*.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Уравнение Клапейрона - Клаузиуса**

16.2 Уравнение Клапейрона - Клаузиуса

Пусть у нас есть двухфазная однокомпонентная система. **Общее условие** равновесия фаз сводится к такому уравнению:

$$\mu_1(\theta, p) = \mu_2(\theta, p), \quad (10)$$

где $\theta = k_B T$. Если в фазах 1 и 2 не совпадают производные химического потенциала μ по давлению и температуре в точке (p, θ) на кривой фазового равновесия:

$$\frac{\partial \mu(\theta, p)}{\partial \theta} = -s(\theta, p), \quad \frac{\partial \mu(\theta, p)}{\partial p} = v(\theta, p),$$

то фазовый переход между фазами 1 и 2 называется фазовым переходом *первого рода*. Такой переход характеризуется величиной скрытой теплоты перехода:

$$q_{12} = \theta \Delta s(\theta, p) = \theta(s_2(\theta, p) - s_1(\theta, p)) = \\ = \theta \left(\frac{\partial \mu_1(\theta, p)}{\partial \theta} - \frac{\partial \mu_2(\theta, p)}{\partial \theta} \right) = -q_{21} \neq 0,$$

а также величиной скачка удельного объема:

$$\Delta v = v_2(\theta, p) - v_1(\theta, p) = \\ = \frac{\partial \mu_2(\theta, p)}{\partial p} - \frac{\partial \mu_1(\theta, p)}{\partial p} \neq 0.$$

Если рассмотреть две близкие точки (p, θ) и $(p + dp, \theta + d\theta)$ на кривой равновесия фаз, то, в силу равенства (10), должны быть равны и дифференциалы химических потенциалов:

$$-s_1(\theta, p) d\theta + v_1(\theta, p) dp = -s_2(\theta, p) d\theta + v_2(\theta, p) dp,$$

Отсюда получаем уравнение кривой фазового равновесия на плоскости (p, θ) :

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{s_2(\theta, p) - s_1(\theta, p)}{v_2(\theta, p) - v_1(\theta, p)} = \frac{q_{12}}{\theta(v_2 - v_1)},$$

которое называется *уравнением Клапейрона-Клаузиуса*.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Охлаждение методом откачки паров**
- **Метод Померанчука**

16.3 Термодинамика в электрическом и магнитном поле

Рассмотрим две простых модельных ситуации.

Диэлектрическая система

Первая ситуация - диэлектрическая пластина между обкладками плоского конденсатора. Пусть площадь пластин равна S , расстояние между ними a , а диэлектрическая проницаемость диэлектрика равна ϵ (см. рисунок 39).

Запишем, какую работу совершил внешний источник напряжения для того, чтобы зарядить конденсатор на величину dq :

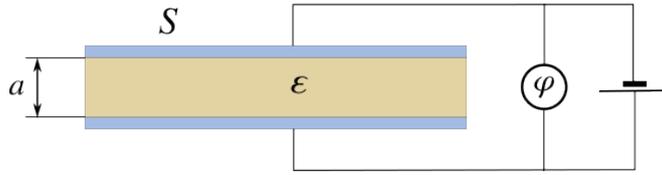


Рис. 39: Диэлектрик между пластинами плоского конденсатора

$$\delta W_{ext} = \varphi dq.$$

Разность потенциалов, очевидно, выражается как $\varphi = Ea$, а изменение заряда $dq = Sd\sigma$, где σ - поверхностная плотность заряда. Но, как известно, $\sigma = 4\pi D$, поэтому в итоге мы получаем:

$$\delta W_{ext} = EaSd\sigma = VEd \left(\frac{D}{4\pi} \right).$$

Для полной работы, совершенной единицей объема диэлектрика получаем тогда:

$$\delta w_D = -\frac{1}{V} W_{ext} = -Ed \left(\frac{D}{4\pi} \right).$$

Так как $D = E + 4\pi P$, то последнее выражение можно записать в эквивалентной форме:

$$\delta w_D = -d \left(\frac{E^2}{8\pi} \right) - EdP.$$

Первое слагаемое - работа по созданию электромагнитного поля в вакууме, а второе, $\delta w_P = -EdP$ - работа за счет поляризации диэлектрика. Полученное выражение можно преобразовать ещё и к такому виду:

$$\delta w_D = -d \left(\frac{E^2}{8\pi} \right) + d(-EP) + PdE.$$

На этот раз последнее слагаемое $\delta w_E = PdE$ - работа диэлектрика за счет изменения его поляризации и потенциальной энергии во внешнем поле. Для свободной энергии единицы объема системы получаются следующие три формы:

$$f_D = f_P + \frac{E^2}{8\pi} = f_E + \frac{E^2}{8\pi} + PE.$$

В этом выражении величины f_D , f_P и f_E имеют разный физический смысл и надо зорко следить за тем, какой из них имеется в виду в конкретной ситуации. В первом

случае в свободной энергии учитывается и энергия самого диэлектрика и энергия электрического поля, во втором - только энергия диэлектрика, а в третьем - энергия диэлектрика плюс его потенциальная энергия во внешнем поле.

Магнитная система

Вторая модельная ситуация - магнит в поле длинного соленоида. Пусть соленоид имеет площадь S , длину L , число витков N и по нему течет ток I (см. рисунок 40).

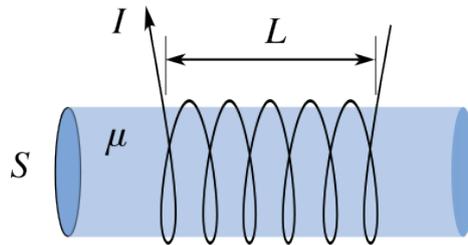


Рис. 40: Соленоид с магнитным сердечником

Магнитный поток через витки тогда равен $\Phi = N S B$, а ЭДС индукции при изменении этого потока - $\mathcal{E} = d\Phi/dt$. Напряженность магнитного поля внутри соленоида равна $H = 4\pi(N/L)I$, поэтому для работы внешнего источника тока по перемещению заряда dq против ЭДС индукции получим:

$$\delta W_{ext} = \mathcal{E} dq = N S \frac{dB}{dt} I dt = N S dB \frac{H}{4\pi} \frac{L}{N} = V H d \left(\frac{B}{4\pi} \right).$$

Тогда, аналогично случаю диэлектрика, получаем для работы единицы объёма самого магнетика следующую формулу:

$$\delta w_B = -H d \left(\frac{B}{4\pi} \right).$$

Поманипулировав этой формулой так же как и в случае диэлектрика получим еще два выражения для работы магнетика:

$$\delta w_M = -H d M$$

$$\delta w_H = M d H$$

И аналогичные выражения для свободной энергии:

$$f_B = f_M + \frac{B^2}{8\pi} = f_H + \frac{B^2}{8\pi} + M H.$$

Если мы находимся выше точки Кюри, то магнетик является не ферромагнитным и его магнитный момент является однозначной функцией состояния, которая обращается в ноль при выключении поля H . В уравнении состояния $A = A(\theta, a)$ тогда можно ограничиться линейным приближением:

$$A(\theta, a) = \alpha(\theta)a.$$

В таком случае для конкретизации системы достаточно задания лишь восприимчивости:

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{\theta} = \chi(\theta).$$

Если же материал ферромагнитный, то однозначной зависимости намагниченности от поля уже нет и рассмотрение сильно усложняется. Самая простая ситуация возникает тогда, когда материал используется в качестве сердечника в катушке, работающей на переменном токе в стационарном режиме. В таком случае тепловые потери за цикл, связанные с перемагничиванием магнетика можно легко найти:

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \oint \delta Q = \oint d\mathcal{E} + \oint \delta W = \oint \delta W = \\ &= - \oint \frac{H dB}{4\pi} = - \oint H dM = \oint M dH. \end{aligned}$$

Из этой формулы следует, что тепловые потери за цикл определяются площадью, ограниченной петлей гистерезиса на плоскости $(B/(4\pi), H)$ или (M, H) .

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Парамагнетик Кюри-Вейсса в поле**

16.4 Парамагнетик Кюри-Вейсса в поле

Рассчитаем термодинамические характеристики *парамагнетика Кюри-Вейсса*, помещенного в магнитное поле H . В нашем случае уравнения состояния системы имеют вид:

$$M = \frac{b}{\theta - \theta_0} H, \quad C_M = C(\theta),$$

где $\theta = k_B T$. Если применить **формулу** для изменения свободной энергии в поле H , то мы получим:

$$\Delta \mathcal{F}_H(\theta, H) = - \int_0^H M(\theta, H') dH' = - \frac{b}{\theta - \theta_0} \frac{H^2}{2}.$$

Для изменения энтропии будем иметь такую формулу:

$$\Delta S = - \frac{\partial \Delta \mathcal{F}_H(\theta, H)}{\partial \theta} = - \frac{b}{(\theta - \theta_0)^2} \frac{H^2}{2} = - \frac{1}{2b} M^2.$$

Теперь можно рассчитать сдвиги теплоемкости:

$$\Delta C_H = \theta \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial \theta} \right)_H = \frac{\theta b}{(\theta - \theta_0)^3} H^2,$$

$$\Delta C_M = \theta \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial \theta} \right)_M = 0.$$

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Адиабатическое размагничивание**

17 К лекциям 11-13

17.1 Теория металлов Друде-Лоренца

Основные предположения, которые делаются в рамках теории Друде - Лоренца, выдвинутой в 1900-1905 гг.:

- термодинамические и транспортные свойства металла определяются свойствами газа делокализованных электронов. Каждый атом отдает не все свои электроны, а только Z штук. Число Z определяется эмпирически
- так как электронно-ионная система, в целом, электронейтральна, то электроны в металле ведут себя как классический идеальный газ без взаимодействия
- сопротивление металла обусловлено столкновениями электронов со статически расположенными рассеивателями неизвестной природы (предположительно - ионами кристаллической решетки).

- вероятность рассеяния подчиняется распределению Пуассона с постоянной времени τ , то есть, единичные акты рассеяния редки и вероятность рассеяния за малый интервал времени dt есть $dp = dt/\tau$ (тоже самое - экспоненциальная релаксация функции распределения после выключения электрического поля)
- движение электронов в магнитном поле описывается законами классической механики

Из приведенных положений видно, что величины Z и τ являются основными феноменологическими параметрами модели. Далее рассмотрим различные аспекты модели по-отдельности:

- Теория Друде-Лоренца: термодинамика
- Теория Друде-Лоренца: статическая проводимость
- Теория Друде-Лоренца: теплопроводность
- Теория Друде-Лоренца: проводимость в переменном поле
- Теория Друде-Лоренца: магнитотранспорт

Из рассмотрения выше можно суммировать достоинства и недостатки модели Друде -Лоренца следующим образом:

- Достоинства:
 - простота и наглядность модели, что делает ее удобной для феноменологического описания многих реальных материалов
- Недостатки:
 - дает заниженную оценку для числа Лоренца в законе Видемана-Франца
 - не позволяет объяснить наблюдаемую зависимость проводимости металлов от температуры
 - не объясняет различие знака константы Холла для разных материалов
 - не объясняет природу различных групп носителей заряда
 - не позволяет объяснить осциллирующие зависимости магнитосопротивления от магнитного поля, которые наблюдаются в хороших проводниках в сильных магнитных полях

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Теория Друде-Лоренца: термодинамика](#)
- [Теория Друде-Лоренца: статическая проводимость](#)
- [Теория Друде-Лоренца: теплопроводность](#)
- [Теория Друде-Лоренца: проводимость в переменном поле](#)
- [Теория металлов Зоммерфельда](#)
- [Основы зонной теории](#)
- [Кинетические коэффициенты для идеального классического газа](#)

Теория Друде-Лоренца: термодинамика

Из **основных положений** теории Друде-Лоренца следует, что распределение электронов по модулю скорости есть **распределение Максвелла**:

$$w(v)dv = f_0(v) \cdot 4\pi v^2 dv = \left(\frac{m_e}{2\pi\theta}\right)^{3/2} e^{-m_e v^2/(2\theta)} \cdot 4\pi v^2 dv.$$

Отсюда легко установить средние значения характеристик газа и его теплоемкость (в расчете на частицу):

$$\overline{v^2} = \frac{3\theta}{m_e}, \quad \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}\theta, \quad c_{el} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = \frac{3}{2},$$

где $\theta = k_B T$. Сразу отметим, что результат $c_{el} = 3/2$ не согласуется с экспериментальными данными ни в части масштаба, ни в части отсутствия зависимости от температуры. Также можно оценить среднюю длину свободного пробега l между столкновениями:

$$l = \bar{v}\tau = \tau \sqrt{\frac{3\theta}{m_e}}.$$

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Теория металлов Друде-Лоренца](#)
- [Теория Друде-Лоренца: статическая проводимость](#)

Теория Друде-Лоренца: статическая проводимость

Вычислим статическую проводимость **друдевского металла** в нулевом магнитном поле. Для этого воспользуемся уравнениями движения для одиночного электрона:

$$m_e \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -e\mathbf{E} - m_e \frac{\mathbf{u}}{\tau},$$

где \mathbf{u} - дрейфовая скорость движения электрона (т.е. без учета тепловой скорости, средние значения компонент которой равны нулю). Последнее слагаемое описывает "трение", которое возникает из-за рассеяния электронов в рамках пуассоновского приближения. В стационарном состоянии мы должны иметь $d\mathbf{u}/dt = 0$, что приводит нас к такому соотношению:

$$\mathbf{u} = -\frac{e\tau}{m_e} \mathbf{E} = -\mu \mathbf{E},$$

где величина $\mu = e\tau/m_e$ называется *подвижностью электронов*. При помощи дрейфовой скорости выражение для плотности тока в постоянном поле может быть записано так:

$$\mathbf{j} = -en_e \mathbf{u} = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e} \mathbf{E}.$$

Если учесть, что $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, $\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}$, где σ - проводимость, ρ - удельное сопротивление, то мы будем иметь:

$$\sigma = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e}, \quad \rho = \sigma^{-1} = \frac{1}{n_e e \mu}.$$

Таким образом, если концентрация электронов известна, то из экспериментальных данных можно установить величину времени релаксации τ . Она оказывается порядка $\tau \sim 10^{-14} - 10^{-15}$ с. Это приводит к такой оценке длины свободного пробега: $l \sim 10^{-9}$ м. Сравним эту величину с ионным радиусом Вигнера-Зейтца, который определяется так:

$$\frac{4\pi r_{WS}^3}{3} = \frac{V}{N},$$

где V - объем кристалла, а N - общее количество ионов. Для типичных металлов получаются такие оценки:

$$r_{WS} \sim 1.5 - 2 \text{ \AA}.$$

Таким образом, столкновения с рассеивателями оказываются достаточно частыми, вопреки исходным положениям теории. Кроме того, из опыта известно, что сопротивление металлов сильно зависит от их чистоты, причем зависимость сохраняется и при малой концентрации примесей. Данный эмпирический факт также не укладывается в рамки положений теории Друде.

Другой проблемой теории Друде является температурная зависимость проводимости - если считать, что рассеивателями являются статические примеси, то **время свободного пробега** должно зависеть от температуры следующим образом:

$$\tau(\theta) = \frac{l}{\bar{v}} \sim \theta^{-1/2},$$

что также не согласуется с данными эксперимента - проводимость изменяется с температурой по более сложному степенному закону.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Теория металлов Друде-Лоренца**
- **Теория Друде-Лоренца: магнитотранспорт**

Теория Друде-Лоренца: теплопроводность

Для классического электронного газа в **модели Друде** можно оценить коэффициент теплопроводности таким образом:

$$\kappa \simeq \frac{1}{3} \bar{v} c_{el} = \frac{1}{3} \bar{v}^2 \tau c_{el} = \frac{3\theta}{2m_e} \tau n_e.$$

Если перейти к практическим единицам, исходя их соотношения $\theta = k_B T$, и учесть формулу для статической проводимости, то мы будем иметь:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T,$$

т.е. отношение коэффициента теплопроводности к проводимости должно линейно зависеть от температуры, причем коэффициент пропорциональности не должен зависеть от параметров материала. Это утверждение носит название **закона**

Видемана-Франца. Коэффициент перед температурой обычно называется *числом Лоренца*:

$$L = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2.$$

Теория Друде дает для него значение $L \approx 1.1 \times 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом}/\text{К}^2$, что примерно вдвое меньше реально обнаруживаемого в экспериментах значения. Этот факт сам по себе не следует рассматривать как аргумент против модели Друде, так как в рамках теории явлений переноса для максвелловского газа можно получить очень разные результаты в зависимости от принятых при выводе приближений (см., например, [здесь](#)). Важнее то, что реальная теплоемкость электронного газа на два порядка меньше той, что получается из теории, и, если бы мы использовали ее, то получили бы совершенно ошибочное значение коэффициента теплопроводности. Кроме того, в реальности L оказывается константой только в области достаточно высоких и низких температур, а в промежуточной области демонстрирует довольно резкую зависимость от температуры. Такое поведение в рамках теории Друде объяснения не находит.

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Теория металлов Друде-Лоренца](#)
- [Кинетические коэффициенты в модели Зоммерфельда](#)

Теория Друде-Лоренца: проводимость в переменном поле

Из [уравнений](#) для дрейфового движения электрона можно получить не только статическую проводимость, но и проводимость в переменном поле $E \sim e^{-i\omega t}$ с частотой ω :

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad \sigma_0 = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e},$$

$$\sigma_1 = \Re \sigma = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad \sigma_2 = \Im \sigma = \frac{\sigma_0 \omega \tau}{1 + (\omega\tau)^2}.$$

При низкой частоте действительная часть проводимости имеет максимум (*Друде-пик*), ширина $\Delta\omega$ которого имеет такой порядок:

$$\Delta\omega \sim \frac{1}{\tau}.$$

Если $\tau \rightarrow \infty$, то справедлива следующая асимптотика:

$$\Re\sigma \rightarrow D_c \delta(\omega), \quad D_c = \pi \frac{n_e e^2}{m_e}.$$

Знание проводимости **позволяет установить** также и диэлектрическую проницаемость металла:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma(\omega) \Rightarrow \varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)},$$

где $\omega_p^2 = 4\pi n_e e^2/m$ - плазменная частота. В частоте, если $\omega\tau \gg 1$, то мы получаем известную формулу для диэлектрической проницаемости плазмы:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}.$$

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Теория металлов Дрude-Лоренца**

Теория Дрude-Лоренца: магнитотранспорт

Упрощенная схема типичного эксперимента по изучению магнитотранспорта показана на рисунке 41.

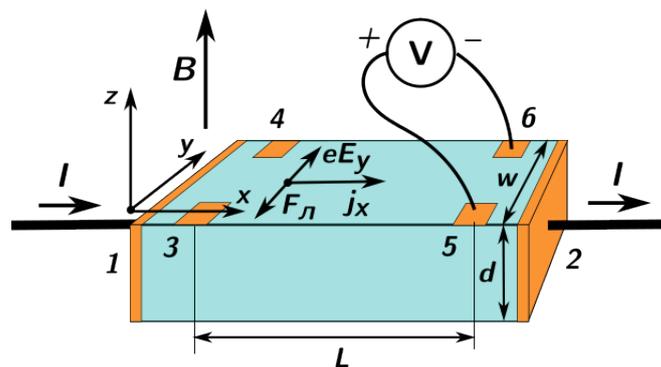


Рис. 41: Типичная схема магнитотранспортного эксперимента

Через образец простой геометрической формы (в данном случае - прямого параллелепипеда) между торцевыми контактами пропускается ток I . На краях образца расположен набор контактов (3-6 на рисунке 41), между которыми измерятся напряжение: $V_{ij} = \varphi_i - \varphi_j$. Если к образцу приложено внешнее магнитное поле B , перпендикулярное току, то величина

$$R_{xx}(B) = \frac{V_{35}}{I}$$

называется *продольным (или диагональным)* магнитосопротивлением, а величина

$$R_{xy}(B) = \frac{V_{56}}{I}$$

называется *холловским (или недиагональным)* магнитосопротивлением.

В плоскопараллельной геометрии линии тока в образце параллельны его краям, а эквипотенциальные поверхности в отсутствии магнитного поля им перпендикулярны. Если ширина образца заметно меньше его длины, то растекание тока можно считать однородным и продольное сопротивление можно связать с величиной удельного сопротивления материала следующим простым соотношением:

$$\frac{\rho_{xx}(B)}{d} = \frac{V_{35}}{I_{12}} \frac{W}{L}, \quad (11)$$

где ρ_{xx} - (диагональное) удельное сопротивление материала образца, V_{35} - разность потенциалов между контактами 3 и 5, I - ток, протекающий между контактами 1 и 2, d - толщина образца, W - ширина образца, L - расстояние между потенциальными контактами. Величина, стоящая в левой части соотношения (11), носит название "сопротивление на квадрат". Смысл этого названия в том, что сопротивление "квадратного" фрагмента ($W = L$) образца в такой геометрии не зависит от его размера и равно как раз ρ/d . Данная характеристика особенно важна тогда, когда понятие толщины образца перестает иметь наглядный геометрический смысл, как это, например, происходит в двумерном электронном газе в полупроводниковых гетероструктурах.

Вычислим теперь величины диагонального и холловского сопротивлений в рамках *модели Друде-Лоренца*.

Модель с одним типом носителей. В качестве самого простого приближения (естественного в рамках модели Друде), предположим, что все электроны проводимости в материале имеют одинаковые характеристики. Начнем вычисления с уравнения для дрейфового движения одиночного электрона (G-CGS) в магнитном поле:

$$m\dot{\mathbf{u}} = -(m\mathbf{u}/\tau) + q\mathbf{E} + q(\mathbf{u}/c) \times \mathbf{B},$$

где $q = -|e|$. Если направить оси системы координат так, как показано на рисунке 41 и рассматривать случай статической проводимости, то в стационарном состоянии

будем иметь такие соотношения:

$$\begin{aligned} u_x &= -\frac{e\tau}{m_e} E_x - \frac{eB}{m_e c} \tau u_y, \\ u_y &= -\frac{e\tau}{m_e} E_y + \frac{eB}{m_e c} \tau u_x, \\ u_z &= -\frac{e\tau}{m_e} E_z. \end{aligned}$$

Учитывая, что, по **определению**, $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, $\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}$, мы из полученных соотношений сразу можем определить компоненты тензора магнитосопротивления ρ_{ij} :

$$\begin{aligned} \rho_{xx} &= \rho_{yy} = \rho_{zz} = \frac{1}{\sigma_0}, \\ \rho_{xy} &= -\rho_{yx} = \frac{\omega_c \tau}{\sigma_0} = -\frac{B}{qn_e c} = \frac{B}{en_e c}, \\ \rho_{iz} &= \rho_{zi} = 0, \quad i = x, y, \end{aligned}$$

и проводимости $\sigma_{ij} = (\rho^{-1})_{ij}$:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2}, \quad \sigma_{zz} = \sigma_0, \\ \sigma_{xy} &= -\sigma_{yx} = -\frac{\sigma_0 \omega_c \tau}{1 + (\omega_c \tau)^2}, \\ \sigma_{xz} &= \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0, \\ \sigma_0 &= \frac{e^2 n_e \tau}{m_e}, \quad \omega_c = \frac{eB}{m_e c}, \end{aligned}$$

где ω_c - циклотронная частота.

В системе SI в формулах выше просто нужно положить $c = 1$. Обратим внимание на специфическое свойство полученных формул: в модели Друде диагональная проводимость зависит от магнитного поля, в то время как сопротивление - нет! Кроме того, мы видим, что проводимость и удельное сопротивление становятся в магнитном поле тензорными величинами даже для изотропного материала.

Если ввести также величину подвижности по формуле $\mu = e\tau/m$, то соотношения, выписанные выше, примут такой вид (уже в системе SI):

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{n_e e \mu}{1 + \mu^2 B^2}, \quad \sigma_{xy} = -\frac{n_e e \mu^2 B}{1 + \mu^2 B^2}, \\ \rho_{xx} &= n_e e \mu, \quad \rho_{xy} = \frac{B}{en_e}, \end{aligned}$$

где e - элементарный заряд (заряд носителей), B - магнитное поле, μ - подвижность

носителей, а n_e - их концентрация. Если сопоставить полученные формулы с общим **разложением** тензора магнитосопротивления по степеням магнитного поля, то мы видим, что постоянная Холла в модели Друде оказывается такой (в G-CGS):

$$R_H = \frac{\rho_{yx}}{B} = -\frac{1}{en_e c}$$

Если теперь вернуться к условиям эксперимента на рисунке 41, то плотность тока $\mathbf{j} = -n_e e \mathbf{u}$ должна иметь ненулевую компоненту только вдоль оси x , и мы получаем:

$$u_y = u_z = 0.$$

Отсюда сразу имеем такие соотношения:

$$u_x = -\frac{e\tau}{m_e} E_x, \quad E_y = \frac{B u_x}{c} = -B \frac{j_x}{n_e e c}.$$

Если теперь учесть, что $\mathbf{E} = -\nabla\phi$ и $\mathbf{I} = j \cdot W d$, то мы получаем (опять переходя в более употребимую в электротехнике систему SI):

$$R_{xx}(B) = n_e e \mu \cdot \frac{L}{W} \cdot \frac{1}{d}, \quad R_{xy}(B) = -\frac{B}{n_e e c}.$$

Таким образом, измерение R_{xy} в известной геометрии позволяет определить концентрацию и **знак** носителей заряда в системе, а измерение R_{xx} позволяет найти подвижность. Если толщина проводящего слоя d не известна, то из R_{xy} можно получить величину $n_s = n_e d$, которая носит название *поверхностной концентрации*. Экспериментально обнаруживаются как положительные, так и отрицательные значения постоянной Холла, что соответствует разным знакам носителей заряда. Этот факт совершенно не укладывается в рамки исходных "микроскопических" положений модели Друде-Лоренца, но это не мешает использовать формулы Друде чисто феноменологически.

Отдельно отметим случай двумерных систем. В этой ситуации (в общем случае) формулы обращения тензоров выглядят следующим образом:

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy} + \sigma_{xy}^2}, \quad \rho_{yy} = \frac{\sigma_{yy}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy} + \sigma_{xy}^2},$$

$$\rho_{xy} = -\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy} + \sigma_{xy}^2}$$

Отсюда сразу следует, что в 2D системах диагональные компоненты тензора сопротивления и проводимости могут обращаться в ноль одновременно!

Как видно из написанных выше формул, в модели Друде-Лоренца зависимости продольного (ток вдоль магнитного поля) и поперечного (ток поперек магнитного поля) сопротивления от магнитного поля нет, а холловские (недиагональные) компоненты тензора сопротивления зависят от поля линейным образом.

Модель с двумя и более типами носителей. В рамках модели Друде-Лоренца существование разных типов носителей с различными концентрациями и подвижностями необъяснимо, но их можно ввести в теорию "руками" и получить достаточно простую феноменологическую модель, которая часто используется для аппроксимации магнитосопротивления в реальных материалах на уровне "нулевого" приближения.

В случае, когда присутствуют два типа носителей (в данном случае отрицательно заряженные электроны и положительно заряженные дырки), формулы приобретают вид (в SI):

$$\sigma_{xx} = \frac{ne\mu_n}{1 + \mu_n^2 B^2} + \frac{pe\mu_p}{1 + \mu_p^2 B^2}, \quad \sigma_{xy} = \frac{pe\mu_p^2 B}{1 + \mu_p^2 B^2} - \frac{ne\mu_n^2 B}{1 + \mu_n^2 B^2},$$

где n, p - концентрации электронов и дырок, соответственно, а μ_n, μ_p - их подвижности. Пример зависимости $\sigma_{xx}(B)$ и $\sigma_{xy}(B)$ в этом случае показан на рисунке 42.

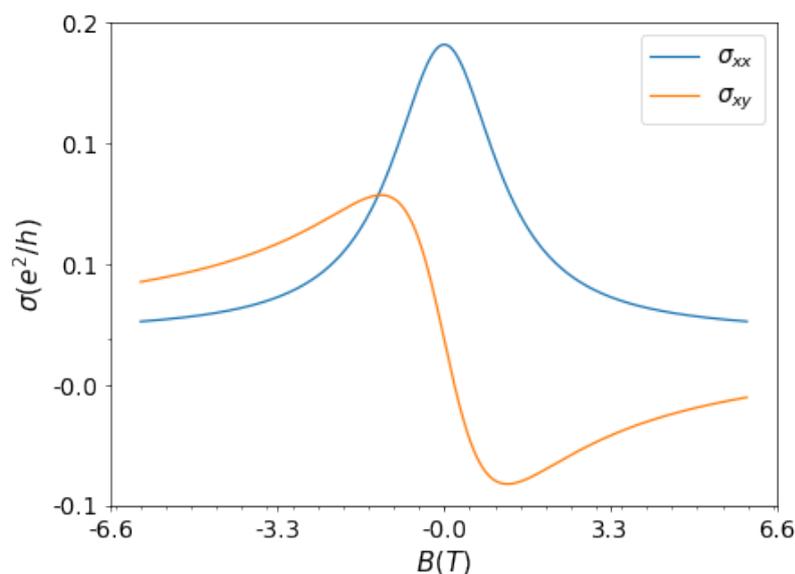


Рис. 42: Двухзонная модель Друде для носителей разного знака

В более общем случае, когда групп носителей больше двух, формулы имеют схожий вид:

$$\sigma_{xx} = \sum_i \frac{n_i |q_i| \mu_i}{1 + \mu_i^2 B^2}, \quad \sigma_{xy} = \sum_i \frac{n_i q_i \mu_i^2 B}{1 + \mu_i^2 B^2}$$

Эти формулы интуитивно понятны - компоненты проводимости для всех групп носителей складываются между собой (как при параллельном соединении резисторов).

Обращение тензора проводимости в случае двух групп носителей приводит к такому, уже не очень интуитивному, результату:

$$\rho_{xx} = \frac{B^2 \mu_n \mu_p (\mu_n p + \mu_p n) + \mu_n n + \mu_p p}{e (B^2 \mu_n^2 \mu_p^2 (p - n)^2 + (\mu_n n + \mu_p p)^2)},$$

$$\rho_{xy} = \frac{B (B^2 \mu_n^2 \mu_p^2 (p - n) + \mu_p^2 p - \mu_n^2 n)}{e (B^2 \mu_n^2 \mu_p^2 (p - n)^2 + (\mu_n n + \mu_p p)^2)}.$$

Видно, что теперь как диагональные, так и недиагональные компоненты тензора сопротивления начинают зависеть от магнитного поля, причем нелинейным образом. Полезно рассмотреть некоторые предельные и особые случаи для данных формул:

Случай компенсации, $n = p$. В этой ситуации для ρ_{xx} и ρ_{xy} получаются следующие выражения:

$$\rho_{xx} = \frac{1 + \mu_n \mu_p B^2}{ne(\mu_n + \mu_p)}, \quad \frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \mu_n \mu_p B^2,$$

$$\rho_{xy} = \frac{B(\mu_n - \mu_p)}{en(\mu_n + \mu_p)}.$$

Сильные поля, $B \rightarrow \infty$. В этом случае асимптотическое поведение компонент тензора сопротивления следующее:

$$\rho_{xx} \rightarrow \frac{1}{e(p - n)^2} \left(\frac{p}{\mu_p} + \frac{n}{\mu_n} \right),$$

$$\rho_{xy} \rightarrow \frac{B}{e(p - n)} - \frac{np(\mu_n + \mu_p)^2}{e(\mu_n n + \mu_p p)^2}.$$

Слабые поля, $B \rightarrow 0$.

$$\rho_{xx} \rightarrow \frac{1}{e(\mu_n n + \mu_p p)} + B^2 \frac{\mu_n \mu_p n p (\mu_n + \mu_p)^2}{e(\mu_n n + \mu_p p)^3},$$

$$\rho_{xy} \rightarrow B \frac{\mu_p^2 p - \mu_n^2 n}{e(\mu_n n + \mu_p p)^2}.$$

В качестве общего замечания скажем, что при использовании формул Друде в рамках феноменологического описания магнитотранспорта вместо массы m_e электрона в формулах для подвижности и циклотронной частоты используется эффективная масса m^* :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}, \quad \omega_c = \frac{eB}{m^*c},$$

которая может значительно отличаться от "голой" электронной массы из-за взаимодействия электронов с потенциалом решетки и электрон-электронного рассеяния.

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Теория металлов Друде-Лоренца](#)

17.2 Теория металлов Зоммерфельда

Усовершенствованная по сравнению с [моделью Друде-Лоренца](#) теория металлического состояния была предложена А. Зоммерфельдом. Главным ее отличием от теории Друде является то, что вместо модели максвелловского классического газа используется модель [идеального Ферми-газа](#). Это сразу позволяет устранить ряд нестыковок теории Друде с экспериментом. В частности, для электронной теплоемкости (в расчете на единицу объема) теперь получается такое выражение:

$$c_{el} = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{\theta}{\varepsilon_F} \right) n = \frac{\pi^2}{3} g(\varepsilon_F) \theta,$$

где $g(\varepsilon_F) = 3n/(2\varepsilon_F)$ - плотность электронных состояний на уровне Ферми, которое оказывается в гораздо лучшем согласии с экспериментом.

В рамках теории Зоммерфельда [рассчитываются](#) также и кинетические коэффициенты электронного газа. При этом в качестве исходных принимаются те же предположения, что и в "транспортной" части теории Друде. В результате получаются такие выражения для проводимости и коэффициента теплопроводности:

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{e^2 n \tau(\epsilon_F)}{m} = \frac{2e^2 m \lambda(\epsilon_F)}{3\pi^2 \hbar^3} \mu_0 = \\ &= \frac{1}{3} e^2 \tau(\epsilon_F) g(\epsilon_F) v_F^2, \\ \kappa &= \pi^2 \frac{n \theta \tau(\epsilon_F)}{3m} = \frac{2\theta m \lambda(\epsilon_F) \epsilon_F}{9\hbar^3} = \\ &= \frac{\pi^2}{9} \theta \tau(\epsilon_F) g(\epsilon_F) v_F^2 = \frac{1}{3} c_{el} v_F^2 \tau(\epsilon_F).\end{aligned}$$

Теперь значение константы Лоренца L в законе Видемана-Франца гораздо лучше согласуется с экспериментом:

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 2.44 \times 10^{-8} \frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}^2}.$$

Тем не менее, многие проблемы теории Друде-Лоренца сохраняются и в подходе Зоммерфельда. Для более адекватного описания свойств металлов требуется принять в расчет взаимодействие электронов с периодически расположенными в пространстве ионами кристаллической решетки, а также эффекты электрон-электронного взаимодействия. Первый шаг в этом направлении был сделан в рамках **зонной теории**, предложенной Ф. Блохом, Л. Бриллюэном и др.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Основы зонной теории**

17.3 Кинетические коэффициенты в модели Зоммерфельда

Общие соотношения

Найдем проводимость и теплопроводность в модели электронного газа Зоммерфельда, т.е. для свободного электронного газа в вырожденном случае.

Будем пользоваться кинетическим уравнением в **тау-приближении** и, также, как это **было сделано** в классическом случае, переопределим $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) = m^3 f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$. Для идеального ферми-газа равновесная одночастичная функция распределения будет такой:

$$f_0 = \frac{2m^3}{(2\pi\hbar)^3} n(\varepsilon), \quad n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/\theta} - 1},$$

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}, \quad \theta = k_B T.$$

В стационарном состоянии в рамках тау-приближения для f - функции имеем:

$$f = f_0 - \tau \left(v_z \partial f_0 - \frac{e}{m} E \frac{\partial f_0}{\partial v_z} \right),$$

где E - электрическое поле, приложенное к системе, которое считаем однородным.

Это выражение можно преобразовать при помощи следующих соотношений:

$$\begin{aligned} \partial_z f_0 &= \partial_\mu f_0 \cdot \partial_z \mu + \partial_\theta f_0 \cdot \partial_z \theta \\ \partial_\mu f_0 &= -\partial_\varepsilon f_0, \quad \partial_\theta f_0 = -\frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \cdot \partial_\varepsilon f_0, \\ \frac{\partial f_0}{\partial v_z} &= m v_z \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \end{aligned}$$

Подстановка этих формул в выражение для f - функции дает:

$$f = f_0 - \tau v_z \left(\partial_z \mu + \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \cdot \partial_z \theta + eE \right) \frac{2m^3}{(2\pi\hbar)^3} (-\partial_\varepsilon n(\varepsilon)).$$

Проводимость

Вычислим проводимость в условиях $\theta = \text{const}$, $n = \text{const}$. Для электрического тока имеем:

$$\begin{aligned} j_e &= -e \int v_z f d\mathbf{v} = E e^2 \int \frac{2m^3}{(2\pi\hbar)^3} \tau v_z^2 \left(-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\mathbf{v} = \\ &= E e^2 \frac{2^{3/2} m^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \tau \varepsilon^{3/2} \left(-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = E \sigma, \end{aligned}$$

где была выполнена замена $v_z^2 \rightarrow (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/3 = v^2/3$ и переход к интегрированию по энергии при помощи **плотности состояний квантового газа**. При температуре около нуля мы можем записать:

$$-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = \delta(\varepsilon - \mu_0), \quad \mu_0 \equiv \varepsilon_F.$$

В итоге, для проводимости имеем:

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau(\varepsilon_F)}{m} = \frac{2e^2 m \lambda(\varepsilon_F)}{3\pi^2 \hbar^3} \mu_0 = \frac{1}{3} e^2 \tau(\varepsilon_F) g(\varepsilon_F) v_F^2,$$

$$\lambda = v_F \tau(\varepsilon_F) = \tau \sqrt{\frac{2\mu_0}{m}}, \quad g(\varepsilon_F) = \frac{3n}{2\varepsilon_F}.$$

Последняя форма выражения для σ носит более общий характер и справедлива не только для сферической поверхности Ферми.

Теплопроводность

Для нахождения теплопроводности положим $j_e = j_n = 0$ (нет тока в системе). В результате для потоков числа частиц и энергии можем записать:

$$j_n = -\frac{2^{3/2} m^{3/2}}{3m\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \tau \cdot \left[\partial_z \mu + eE - \frac{\mu}{\theta} \partial_z \theta + \frac{\varepsilon}{\theta} \partial_z \theta \right] \times$$

$$\times \varepsilon^{3/2} \left(-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = 0,$$

$$j_\varepsilon = -\frac{2^{3/2} m^{3/2}}{3m\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \tau \left[\partial_z \mu + eE - \frac{\mu}{\theta} \partial_z \theta + \frac{\varepsilon}{\theta} \partial_z \theta \right] \times$$

$$\times \varepsilon^{5/2} \left(-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon.$$

Далее заметим, что при **нулевой** температуре верно следующее:

$$\int_0^\infty \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \varepsilon^{3/2} \left(-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = 0,$$

$$\int_0^\infty \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \varepsilon^{5/2} \left(-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = 0.$$

Таким образом, для оценки интегралов для потоков при отличной от нуля температуре $\theta \ll \varepsilon_F$ нам необходимо учесть температурные поправки к **фермиевским интегралам** хотя бы в первом порядке по θ :

$$\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \varepsilon^{3/2} \left(-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \simeq \mu^{3/2} \cdot \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{\theta}{\mu},$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \varepsilon^{5/2} \left(-\frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \simeq \mu^{5/2} \cdot \frac{5\pi^2}{6} \cdot \frac{\theta}{\mu}.$$

В итоге, формулы для потоков получаются такими:

$$j_n = -\frac{\tau(\varepsilon_F)(2m)^{3/2}}{3m\pi^2\hbar^3} \cdot \mu^{3/2} \left[\partial_z \mu + eE + \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{\theta}{\mu} \partial_z \theta \right] = 0,$$

$$j_\varepsilon = -\frac{\tau(\varepsilon_F)(2m)^{3/2}}{3m\pi^2\hbar^3} \cdot \mu^{5/2} \left[\partial_z \mu + eE + \frac{5\pi^2}{6} \cdot \frac{\theta}{\mu} \partial_z \theta \right].$$

Из первого выражения мы можем выразить $\partial_z \mu + eE$, подставить его во второе и получить:

$$j_\varepsilon = -\kappa \frac{\partial \theta}{\partial z}, \quad \kappa = \pi^2 \frac{n\theta\tau(\varepsilon_F)}{3m} = \frac{2\theta m \lambda(\varepsilon_F) \varepsilon_F}{9\hbar^3} =$$

$$= \frac{\pi^2}{9} \theta \tau(\varepsilon_F) g(\varepsilon_F) v_F^2 = \frac{1}{3} c_{el} v_F^2 \tau(\varepsilon_F),$$

где $c_{el} \simeq \pi^2/2 \cdot (\theta/\varepsilon_F)n$ - теплоемкость единицы объема электронного газа.

Для константы в законе Видемана-Франца в теории Зоммерфельда, таким образом, получается следующее значение:

$$e^2 \frac{\kappa}{\sigma \theta} = \frac{\pi^2}{3} \approx 3.29.$$

Если перейти к практическим единицам, то эта формула принимает вид:

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 2.44 \times 10^{-8} \frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}^2},$$

что гораздо лучше согласуется с экспериментальными значениями для простых металлов, чем значения, **полученные** в рамках теории Друде-Лоренца. Главный успех здесь, тем не менее, не в формальном совпадении численных значений с экспериментом, а в согласованности экспериментальных данных по электронной теплоемкости и теплопроводности, как это отмечалось **здесь**.

Источник: [КТЗ], Задачи к Гл.5, &3, Задача 19, стр. 382

Это используется здесь:

- Содержание
- Теория металлов Зоммерфельда

17.4 Основы зонной теории

Как указано в разделах, посвященных простейшим теориям металлического состояния (см. [здесь](#) и [здесь](#)), для более аккуратного описания свойств металлов необходимо не просто принять в расчет квантовую природу электронов и ядер атомов, составляющих кристаллическую решетку, но и учесть взаимодействие между ними. Полный гамильтониан кристалла (без учета релятивистских поправок типа спин-орбитального взаимодействия) при таком подходе можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_{\text{nucl}} + \mathcal{H}_{\text{el}} + \mathcal{H}_{\text{el-nucl}}, \\ \mathcal{H}_{\text{nucl}} &= - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{Q_i Q_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \\ \mathcal{H}_{\text{el}} &= - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \\ \mathcal{H}_{\text{el-nucl}} &= - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Q_i e}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|},\end{aligned}$$

где \mathbf{R}_i - координаты ядер атомов, \mathbf{r}_j - координаты электронов, M_i - массы ядер, m_e - масса электрона, N - число ядер, N_e - число электронов, Q_i - заряды ядер, e - заряд электрона. Очевидно, что решить соответствующее данному гамильтониану стационарное уравнение Шредингера:

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi,$$

где $\Psi = \Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$ - полная волновая функция многочастичной системы, не представляется возможным. Нужно радикальное упрощение модели, которое достигается в рамках следующих приближений:

- В силу значительно большей, по сравнению с электронами, массой, ионы кристаллической решетки считаются неподвижными. Их пространственное расположение (т.е. набор величин \mathbf{R}_i) задается "руками" и считается известным из эксперимента (рентгеноструктурный анализ, рассеяние электронов и ней-

тронов). Это предположение обычно называют *адиабатическим приближением*.

- Взаимодействие между отдельным свободным электроном и ионами решетки учитывается в виде феноменологического потенциала $U_{\text{ion}}(\mathbf{r})$, который имеет ту же пространственную периодичность, что и плотность заряда ионов.
- Взаимодействие между свободными электронами учитывается в виде самосогласованного потенциала $U_{\text{el}}(\mathbf{r})$, для которого предполагается та же пространственная периодичность, что и для потенциала статически расположенных ионов. Во всех остальных отношениях электроны независимы друг от друга.

В таких предположениях мы приходим к следующему виду гамильтониана системы:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \sum_{i=1}^{N_e} U(\mathbf{r}_i), \quad U(\mathbf{r}) = U_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + U_{\text{el}}(\mathbf{r}),$$

который распадается на сумму одноэлектронных слагаемых:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \mathcal{H}_i, \quad \mathcal{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \partial_{\mathbf{r}_i}^2 + U(\mathbf{r}_i).$$

Теперь алгоритм решения многоэлектронной задачи сводится к следующим действиям:

- Решаем стационарное уравнение Шредингера с одноэлектронным гамильтонианом:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \partial_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r})$$

и находим полный набор собственных состояний и энергий одиночного электрона $\{(\psi_f, \varepsilon_f)\}$, где f - обобщенный индекс, нумерующий значения энергии, который может иметь несколько компонент.

- К пространственной координате единичного электрона добавляем компоненту спина σ :

$$\mathbf{r} \rightarrow (\mathbf{r}, \sigma), \quad \sigma = \uparrow, \downarrow$$

При этом собственные состояния одноэлектронного гамильтониана превращаются в *двухкомпонентные спиноры* и также приобретают спиновый индекс s :

$$\psi_f(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_{fs}(\mathbf{r}, \sigma) = \psi_f(\mathbf{r})\delta_{s\sigma},$$

где $\delta_{s\sigma}$ - символ Кронекера:

$$\delta_{s\sigma} = \begin{cases} \delta_{s\sigma} = 1, & s = \sigma, \\ \delta_{s\sigma} = 0, & s \neq \sigma. \end{cases}$$

Величину $|\psi_{fs}(\mathbf{r}, \sigma)|^2$ нужно понимать как плотность вероятности обнаружить электрон в точке \mathbf{r} со спином σ , если он находится в квантовом состоянии ψ_{fs} .

- Состояние многоэлектронной системы характеризуем числами заполнения N_{fs} одночастичных состояний ψ_{fs} , которые, с учетом **принципа Паули**, могут принимать только два значения: 0 и 1.
- Собственные значения гамильтониана \mathcal{H} многоэлектронной системы получаем просто как сумму энергий отдельных электронов:

$$E = \sum_{fs} N_{fs} \epsilon_f$$

- Собственные функции $\Psi_E(\{N_{fs}\})$, соответствующие энергии E и числам заполнения $\{N_{fs}\}$, конструируем как антисимметризованные комбинации одночастичных волновых функций:

$$\Psi_E = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_{f_1 s_1}(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_{f_1 s_1}(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \psi_{f_1 s_1}(\mathbf{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}) \\ \psi_{f_2 s_2}(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_{f_2 s_2}(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \psi_{f_2 s_2}(\mathbf{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{f_{N_e} s_{N_e}}(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_{f_{N_e} s_{N_e}}(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \psi_{f_{N_e} s_{N_e}}(\mathbf{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}) \end{vmatrix},$$

где в детерминант входят одночастичные волновые функции **только** заполненных состояний, для которых $N_{fs} = 1$. Записанный выше определитель называется *определителем Слэтера*.

Для более наглядной иллюстрации, запишем волновую функцию для двух состояний системы, состоящей всего из двух (невзаимодействующих) электронов. Рассматриваемые состояния схематично показаны на рисунке 43.

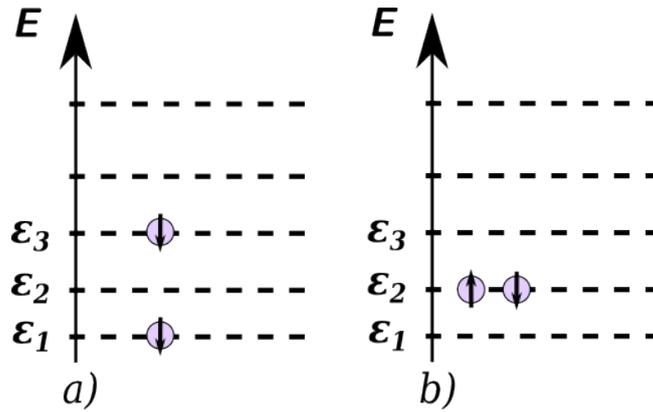


Рис. 43: Иллюстрация к вычислению определителя Слэтера

Для состояния, показанного на рисунке 43а будем иметь:

$$\begin{aligned} \Psi_a(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_2\sigma_2) \\ \psi_{3\downarrow}(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_{3\downarrow}(\mathbf{r}_2\sigma_2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_1\sigma_1)\psi_{3\downarrow}(\mathbf{r}_2\sigma_2) - \psi_{3\downarrow}(\mathbf{r}_1\sigma_1)\psi_{1\downarrow}(\mathbf{r}_2\sigma_2) \}. \end{aligned}$$

Для состояния, показанного на рисунке 43b:

$$\begin{aligned} \Psi_b(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_2\sigma_2) \\ \psi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_2\sigma_2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_1\sigma_1)\psi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_2\sigma_2) - \psi_{2\downarrow}(\mathbf{r}_1\sigma_1)\psi_{2\uparrow}(\mathbf{r}_2\sigma_2) \}. \end{aligned}$$

Обе полученные двухчастичные функции удовлетворяют **принципу Паули** - они меняют знак при замене $(\mathbf{r}_1\sigma_1) \leftrightarrow (\mathbf{r}_2\sigma_2)$ и дают нулевую вероятность обнаружить оба электрона в одной и той же точке пространства и с одинаковой проекцией спина, так как

$$\Psi_a(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_1\sigma_1) = \Psi_b(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_1\sigma_1) = 0.$$

Именно в этих свойствах и состоит смысл антисимметризации базиса многоэлектронной системы, которая производится при помощи определителя Слэтера.

- В состоянии термодинамического равновесия, ровно также, как и для **идеального ферми-газа**, средние числа заполнения даются распределением Ферми-Дирака:

$$n_{fs} \equiv \bar{N}_{fs} = \frac{1}{e^{(\epsilon_f - \mu)/\theta} + 1}, \quad \theta = k_B T.$$

Таким образом, многоэлектронная задача, фактически, сведена к задаче о движении единичного электрона в периодическом самосогласованном потенциале. Далее рассмотрим более детально различные аспекты решения одноэлектронной задачи:

- Теорема Блоха
- Общие свойства электронных состояний в периодической решетке
- Энергетические зоны в пустой решетке и методе слабой связи
- Энергетические зоны в модели сильной связи
- Электроны и дырки
- Квазиклассическая теория гальваномагнитных явлений
 - Скорость блоховских электронов
 - Квазиклассическая динамика электронов
 - Динамика электронов в магнитном поле
 - Эффект Холла в сильном магнитном поле

Это используется здесь:

- Содержание
- Общие свойства электронных состояний в периодической решетке
- Теория металлов Зоммерфельда
- Теорема Блоха
- Скорость блоховских электронов
- Квазиклассическая динамика электронов

17.5 Теорема Блоха

Первый вывод

Рассмотрим кристаллическую систему, которая обладает **пространственной периодичностью**, т.е. не изменяется при трансляциях вида:

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ - три некопланарных вектора. Всем таким трансляциям соответствуют унитарные операторы следующего вида:

$$U(\mathbf{R}_n) = e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_n/\hbar},$$

где \mathbf{p} - оператор импульса.

Так как при трансляциях система переходит сама в себя, то гамильтониан не должен изменяться:

$$U(\mathbf{R}_n)HU^{-1}(\mathbf{R}_n) = H \Leftrightarrow UH = HU.$$

Унитарные операторы, которые коммутируют друг с другом, должны иметь полную общую систему собственных векторов:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$$U(\mathbf{R}_n)|\Psi\rangle = c(\mathbf{R}_n)|\Psi\rangle.$$

Так как для операторов $U(\mathbf{R}_n)$ и $U(\mathbf{R}_m)$ справедливо равенство $U(\mathbf{R}_n)U(\mathbf{R}_m) = U(\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m)$, то аналогичное равенство должно быть справедливо и для собственных значений:

$$c(\mathbf{R}_n)c(\mathbf{R}_m) = c(\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m).$$

Единственным решением этого функционального уравнения является экспонента:

$$c(\mathbf{R}_n) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}.$$

Для того, чтобы $U(\mathbf{R}_n)$ был унитарным необходимо, чтобы было $|c(\mathbf{R}_n)| = 1$. Отсюда следует, что вектор \mathbf{k} должен быть действительным. Полученное выражение и составляет основное утверждение теоремы Блоха.

До настоящего момента наши рассуждения носили максимально общий ха-

рактёр, мы никак не конкретизировали нашу систему. Если же мы **рассмотрим** единичную частицу в периодическом потенциале, то мы можем придать полученному выше свойству более стандартный вид. Для этого перейдем к координатному представлению:

$$\langle \mathbf{r} | \Psi \rangle = \Psi(\mathbf{r}).$$

Так как, по определению, $U(\mathbf{R}_n)\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$, то мы можем заключить следующее:

$$\Psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \Psi(\mathbf{r}).$$

При этом вектор \mathbf{k} называют *блоховским волновым вектором* состояния. Заметим, что собственные векторы H не обязаны иметь вид блоховских состояний. Теорема лишь утверждает, что они всегда могут быть *выбраны* в такой форме. Например, линейная комбинация векторов состояний с разными \mathbf{k} , но одинаковой энергией будет стационарным состоянием гамильтониана, но не будет удовлетворять условию Блоха.

Наложим теперь на волновые функции граничные условия Борна-Кармана:

$$\Psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \Psi(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3,$$

где N_i - число элементарных ячеек кристалла (который мы здесь считаем имеющим форму параллелепипеда) вдоль каждого из векторов трансляции \mathbf{a}_i . Разложим блоховскую функцию в ряд по плоским волнам:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}'} \varphi(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}.$$

В силу условий Борна-Кармана, волновые векторы \mathbf{k}' должны иметь вид:

$$\mathbf{k}' = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{g}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{g}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{g}_3, \quad m_i \in \mathbb{N},$$

где \mathbf{g}_i - элементарные векторы трансляций **обратной решетки** (RL).

Подстановка фурье-разложения в условие Блоха дает следующее:

$$\sum_{\mathbf{k}'} \varphi(\mathbf{k}') e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \sum_{\mathbf{k}'} \varphi(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}.$$

Выполнить это равенство можно только в том случае, если $\varphi(\mathbf{k}')$ обращается в ноль

для всех \mathbf{k}' , которые не удовлетворяют условию $e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n} = 1$ для всех \mathbf{R}_n . Отсюда следует, что:

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}_m,$$

где \mathbf{G}_m - вектор, принадлежащий **обратной решетке**. Таким образом, мы можем переписать условие Блоха в таком виде:

$$\Psi(\mathbf{r}) \equiv \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_m \in RL} \varphi(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}}. \quad (12)$$

Очевидно, что мы можем ограничить значения \mathbf{k} только первой зоной Бриллюэна (FBZ) в \mathbf{k} - пространстве. Действительно, если мы рассмотрим функцию $\Psi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}(\mathbf{r})$, где $\mathbf{G} \in RL$, то будем иметь:

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}_m \in RL} \varphi(\mathbf{k} + \mathbf{G} + \mathbf{G}_m) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G} + \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}} = \\ &= \sum_{\mathbf{G}' \in RL} \varphi(\mathbf{k} + \mathbf{G}') e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} = \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

То есть, состояния $|\Psi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}\rangle$ и $|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle$ физически эквивалентны.

Условие (12) можно записать еще и в такой форме (которая чаще всего и используется в литературе):

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \\ u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &\equiv \sum_{\mathbf{G} \in RL} \varphi(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}. \end{aligned}$$

Второй вывод

Рассмотрим частицу, которая движется в периодическом поле кристаллической решетки. Гамильтониан такой частицы имеет вид:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}),$$

где $\mathbf{p} = -i\hbar\partial_r$, а потенциал $V(\mathbf{r})$ обладает пространственной периодичностью решетки.

Перейдем к импульсному представлению, наложив на собственные функции оператора импульса ограничения на локализацию в кубическом объеме со стороной L . При этом будет выполняться условие нормировки:

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$$

В импульсном представлении стационарное уравнение Шредингера имеет вид:

$$(k^2 - E)\Psi(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}'} \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle \Psi(\mathbf{k}') = 0.$$

Периодичность решетки находит свое отражение в таком условии:

$$U(\mathbf{R}_n) V U^\dagger(\mathbf{R}_n) = V, \quad U(\mathbf{R}_n) = e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_n}$$

В импульсном представлении это условие приобретает вид:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle &= \langle \mathbf{k} | U(\mathbf{R}_n) V U^\dagger(\mathbf{R}_n) | \mathbf{k}' \rangle = \\ &= e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n} \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$, где \mathbf{G} - некоторый вектор обратной решетки. Теперь наше уравнение Шредингера приобретает вид:

$$(k^2 - E)\Psi(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{G}} \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \Psi(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = 0.$$

Решениями этого уравнения будут векторы вида:

$$|\Psi\rangle = \sum_{\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \Psi \rangle.$$

которые в координатном представлении запишутся так:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{G}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \Psi \rangle e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}.$$

Полученное выражение эквивалентно полученному в конце предыдущего раздела.

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Основы зонной теории](#)
- [Общие свойства электронных состояний в периодической решетке](#)
- [Энергетические зоны в пустой решетке и методе слабой связи](#)
- [Энергетические зоны в модели сильной связи](#)

- Скорость блоховских электронов

17.6 Общие свойства электронных состояний в периодической решетке

Энергетические зоны и уровень Ферми

Прежде всего, рассмотрим, как действует на волновую функцию Блоха оператор импульса $\mathbf{p} = -i\hbar\partial_r$:

$$\begin{aligned} -i\hbar\partial_r\psi_k(\mathbf{r}) &= -i\hbar\partial_r(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r})) = \\ &= \hbar\mathbf{k}\psi_k(\mathbf{r}) - i\hbar e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\partial_r u_k(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (13)$$

Из полученной формулы видно, что блоховская волновая функция не является собственной для оператора импульса. Тем не менее, вектор \mathbf{k} определяет, как преобразуется волновая функция при дискретных трансляциях, подобно тому, как импульс определяет преобразование при непрерывных трансляциях. По этой причине величину $\hbar\mathbf{k}$ принято называть квазиимпульсом.

Подставим теперь блоховскую функцию в одноэлектронное уравнение Шредингера с периодическим потенциалом:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\partial_r^2 + U(\mathbf{r}) \right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r}), \quad (14)$$

где $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = U(\mathbf{r})$. После дифференцирования и сокращения экспоненциального фактора мы получим:

$$\left[\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m_e} - \frac{i\hbar^2}{m_e}\mathbf{k} \cdot \partial_r - \frac{\hbar^2}{2m_e}\partial_r^2 + U(\mathbf{r}) \right] u_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k u_k(\mathbf{r}). \quad (15)$$

Это уравнение можно переписать в более компактной форме следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_k u_k(\mathbf{r}) &= \varepsilon_k u_k(\mathbf{r}), \\ \mathcal{H}_k &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathcal{H} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}} + \hbar\mathbf{k})^2 + U(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (16)$$

Так как функция $u_k(\mathbf{r})$ периодическая в пределах элементарной ячейки кристалла, то при фиксированном \mathbf{k} мы получим бесконечный дискретный набор собственных значений $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ и соответствующих им собственных функций $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Если теперь фиксировать n , то $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ будет (квази)непрерывной функцией квазиимпульса. Как было показано при выводе теоремы Блоха, для любого вектора \mathbf{G} обратной ре-

шетки состояния $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ являются эквивалентными, а значит, собственным функциям $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и $u_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ должно соответствовать одно и то же значение энергии. Отсюда мы приходим к следующему общему утверждению:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}). \quad (17)$$

Таким образом, величины $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ обязаны быть периодическими функциями в обратной решетке. Как и любая непрерывная периодическая функция, каждая ветвь $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ имеет в пределах элементарной ячейки обратной решетки наибольшее и наименьшее значения ε_n^{\max} и ε_n^{\min} , соответственно. Отрезок энергий $[\varepsilon_n^{\min}, \varepsilon_n^{\max}]$ вместе с законом дисперсии $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ принято называть *энергетической зоной*. Полосы энергий, соответствующие различным зонам, вообще говоря, могут полностью или частично перекрываться. Кроме того, подобно тому, как это имеет место в частотном спектре **упругих колебаний цепочки атомов**, в спектре энергий электронов могут наблюдаться области энергий, которым не соответствуют никакие собственные значения гамильтониана. Такие области называются *запрещенными зонами*.

Если мы стартуем с пустой системы и начнем добавлять в нее электроны, то, также как и в случае свободных электронов, сначала будут заполняться состояния с наименьшей энергией, а затем все более и более высокоэнергетические состояния. При нулевой температуре распределение электронов по состояниям **будет характеризоваться** распределением Ферми с определенным химическим потенциалом μ . Величина μ называется энергией (или уровнем) Ферми ε_F электронов в кристалле, а поверхность постоянной энергии, которая определяется уравнением

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \mu. \quad (18)$$

поверхностью Ферми. В отличие от случая свободных электронов, поверхность Ферми кристалла может заметно отличаться от сферической. Более того, так как уравнение, записанное выше, может иметь решения более, чем для одной зоны, то, вообще говоря, поверхность Ферми может быть многолистной, то есть, состоять из нескольких непересекающихся кусков. В качестве примера на рисунке 44 изображены поверхности Ферми для меди, имеющей **гцк-решетку** и для вольфрама с **оцк-решеткой**. Эти поверхности получены в результате теоретических расчетов зонной структуры и уточнены путем сопоставления моделей с экспериментальными данными.

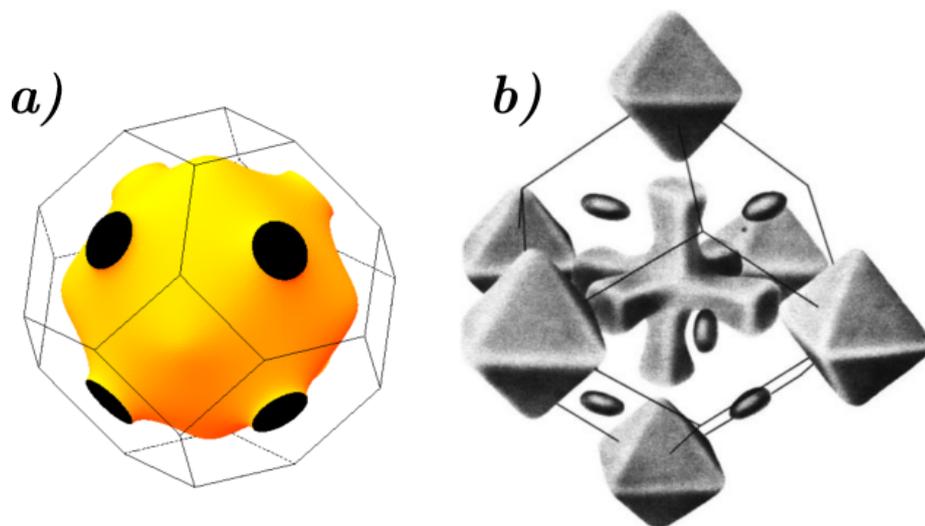


Рис. 44: Поверхности Ферми для меди (a) и вольфрама (b)

Способы изображения зонной структуры

При графическом изображении электронного спектра чаще всего прибегают к одному из трех способов, показанных на примере одномерного спектра на рисунке 45. Так как квазиимпульс электрона определен только с точностью до вектора обратной решетки, то все функции $\epsilon_n(\mathbf{k})$ можно изобразить только в пределах первой зоны Бриллюэна. В одномерном случае это соответствует интервалу $k \in (-\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a})$. Такая схема (рисунок 45a) называется *схемой приведенных зон*. Она удобна в том случае, когда необходимо дополнительно изобразить области заполненных и пустых электронных состояний.

При анализе транспортных явлений квазиимпульс электрона становится непрерывной функцией времени и в таком случае схема приведенных зон становится очень неудобной - при достижении электроном края зоны его квазиимпульс должен меняться скачком на вектор обратной решетки, переносящий его на противоположный край зоны Бриллюэна. В такой ситуации гораздо удобнее *схема повторяющихся зон*, показанная на рисунке 45b. При этом явным образом используется свойство периодичности функций $\epsilon_n(\mathbf{k})$ в обратном пространстве и движение электрона можно рассматривать непрерывным образом. Приведенные выше схемы достаточно наглядны в том случае, когда полосы энергий различных зон не пересекаются, но при наличии пересечений ситуация становится очень запутанной. Для более наглядного отображения сложной структуры зон удобно каждую зону соотнести со своей областью \mathbf{k} - пространства. Все эти области имеют одинаковый объем, равный объему первой зоны Бриллюэна, не пересекаются между собой и вместе заполняют все пространство. Спектр в такой *схеме расширенных зон* показан на рисунке 45c. Об-

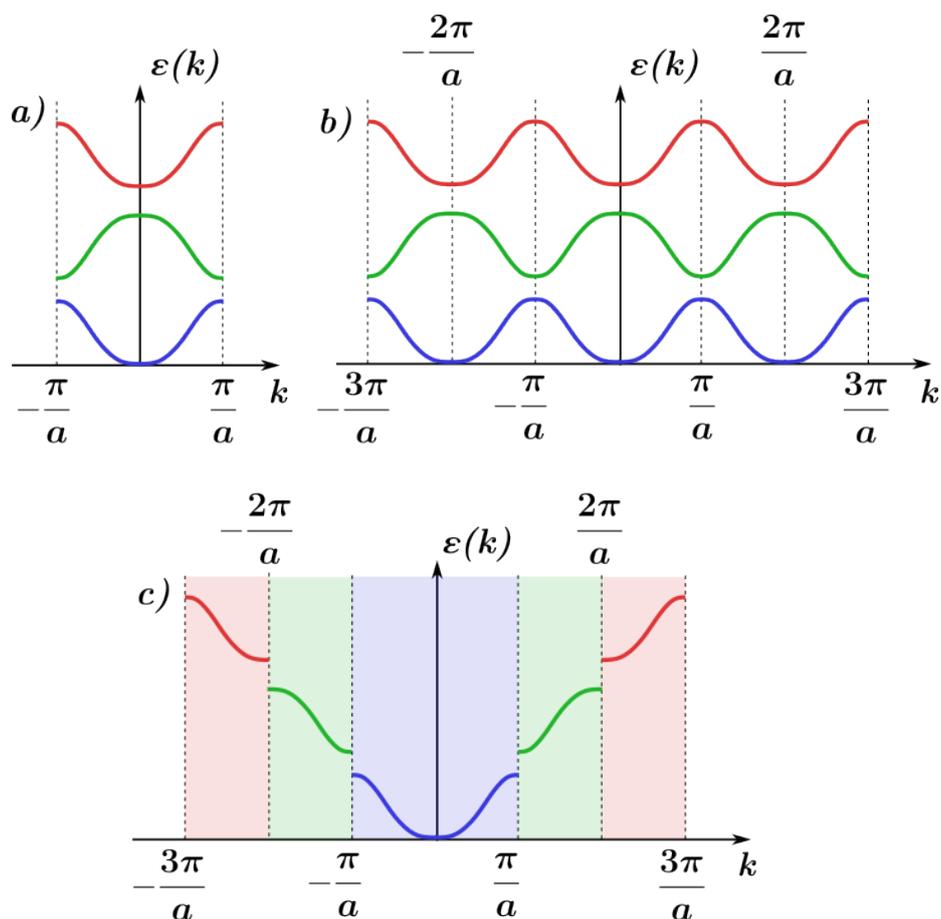


Рис. 45: Способы изображения зонной структуры на примере одномерного спектра: (а) схема приведенных зон, (б) схема повторяющихся зон, (с) схема расширенных зон

ласти k - пространства, поставленные в соответствие различным зонам называются первой, второй и т.д. зонами Бриллюэна.

В трехмерном случае задача изображения спектра усложняется, так как энергия становится функцией трех компонент импульса. В этом случае прибегают к следующему способу: выделяют в первой зоне Бриллюэна высокосимметричные направления и изображают энергию как функцию квазиимпульса вдоль выбранных направлений. Часто выбранные направления объединяют в ломанные линии и изображают на одном графике $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ вдоль всех последовательных сегментов. Пример такого рода зонной диаграммы показан на рисунке 46, где показаны структуры энергетических зон полупроводников Ge и Si, имеющих гранецентрированную кубическую решетку.

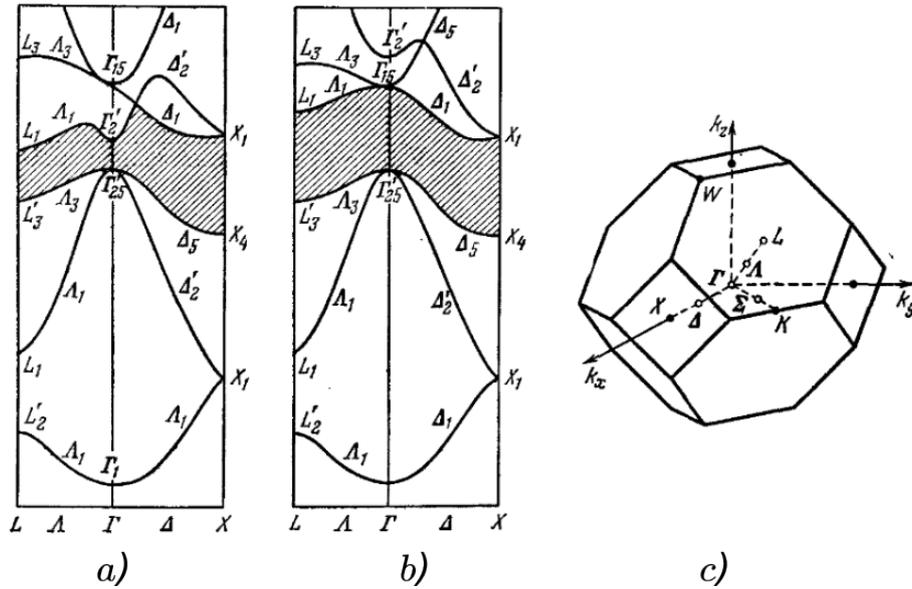


Рис. 46: Иллюстрация распространенного способа изображения трехмерной зонной структуры: (а) зонная структура германия, (б) зонная структура кремния, (с) зона Бриллюэна для гцк-решетки с точками и линиями высокой симметрии

Эффективная масса

Вблизи точек экстремума спектр энергии можно разложить в ряд Тейлора следующим образом:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \delta k_i \delta k_j + \mathcal{O}(\delta k^3),$$

где $\delta k_i = k_i - k_{0i}$, $i = x, y, z$, \mathbf{k}_0 - точка экстремума. Если ввести тензор обратных эффективных масс $1/\mathbf{M}$ по формуле:

$$\left(\frac{1}{\mathbf{M}} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j},$$

то разложение Тейлора примет вид:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{ij} \left(\frac{1}{\mathbf{M}} \right)_{ij} \delta k_i \delta k_j + \mathcal{O}(\delta k^3).$$

Если перейти в систему главных осей тензора $1/\mathbf{M}$, то формула упростится:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_x} \delta k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y} \delta k_y^2 + \frac{\hbar^2}{2m_z} \delta k_z^2,$$

$$\frac{1}{\mathbf{M}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_z} \end{pmatrix},$$

где мы опустили слагаемые более высокого порядка.

Если же окажется, что $m_x = m_y = m_z = m^*$, то получится формула аналогичная закону дисперсии свободного электрона:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m^*} \delta k^2.$$

Этим и оправдывается название тензора обратных эффективных масс. Отметим, что массы m_x, m_y, m_z не обязаны быть положительными, а величина m^* может заметно отличаться от массы свободного электрона. Положительными эффективные массы будут только вблизи минимума закона дисперсии $\varepsilon_n(\mathbf{k})$. Если степень заполнения зоны с номером n такова, что уровень Ферми лежит возле ее дна, то поверхность Ферми для нее будет иметь форму эллипсоида, а в симметричном случае - сферы, как и для свободных электронов.

Плотность состояний

При расчете различных макроскопических характеристик электронов в кристалле часто приходится вычислять суммы по заполненным состояниям в различных энергетических зонах. При помощи **спектральной плотности состояний** эти суммы можно преобразовать в интегралы, более удобные для вычисления. Так как теперь закон дисперсии отличается от простой квадратичной зависимости, которая имела место для свободных электронов, то **полученные для них** формулы необходимо обобщить. Для того, чтобы это сделать, будем исходить из определения плотности состояний при помощи R - функции:

$$g(E) = \frac{1}{V} \frac{dR(E)}{dE},$$

где $R(E)$ - количество состояний с энергией $E' < E$. Помимо общей плотности состояний удобно ввести также понятие частичной плотности состояний, которое относится только к одной зоне:

$$g_n(E) = \frac{1}{V} \frac{dR_n(E)}{dE}. \quad (19)$$

В таком случае полная плотность запишется как сумма частичных плотностей по всем зонам:

$$g(E) = \sum_n g_n(E).$$

Соотношение (19) можно переписать в таком виде:

$$g_n(E) = \frac{1}{V} \lim_{\delta E \rightarrow 0} \frac{R_n(E + \delta E) - R_n(E)}{\delta E}.$$

Если изобразить поверхность $\Omega_k(E)$ постоянной энергии $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = E$ в \mathbf{k} -пространстве, то, очевидно, что $R_n(E + \delta E) - R_n(E)$ есть число \mathbf{k} -состояний, заключенных в узком слое между поверхностями $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = E$ и $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = E + \delta E$. Эту идею иллюстрирует рисунок 47.

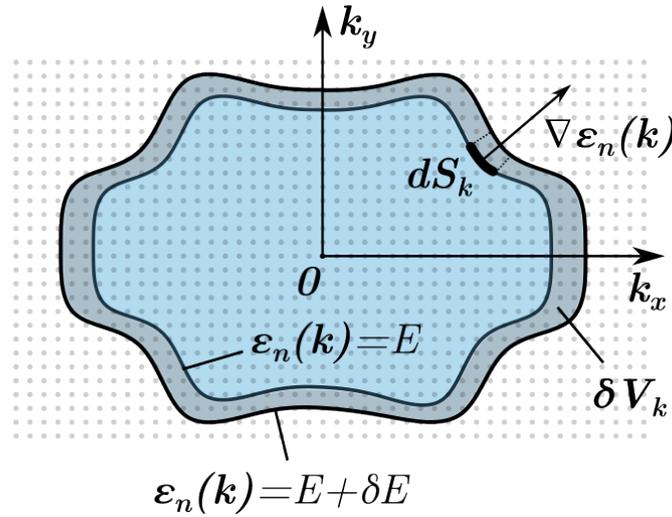


Рис. 47: К расчету электронной плотности состояний в кристалле

Для того, чтобы найти объем δV_k интересующего нас слоя в \mathbf{k} -пространстве (показан серым на рисунке 47), рассмотрим небольшой элемент dS_k площади поверхности $\Omega_k(E)$. Расстояние δk между поверхностями $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = E$ и $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = E + \delta E$ в месте расположения элемента dS_k дается следующей формулой:

$$\delta k = \frac{\delta E}{|\nabla_k \varepsilon_n(\mathbf{k})|}.$$

Таким образом, для объема δV_k можно написать:

$$\delta V_k = \delta E \int_{\Omega_k(E)} \frac{dS_k}{|\nabla_k \varepsilon_n(\mathbf{k})|}.$$

Теперь учтем, что квазиимпульсы \mathbf{k} электронных состояний, с точностью до вектора обратной решетки, **определяются так**:

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{g}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{g}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{g}_3,$$

где \mathbf{g}_i - элементарные векторы трансляций **обратной решетки**. Это означает, что объем, приходящийся на одно электронное состояние в \mathbf{k} - пространстве определяется таким соотношением:

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} (\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3) = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{v} = \frac{(2\pi)^3}{V},$$

где $N = N_1 N_2 N_3$ - общее число элементарных ячеек в кристалле, $v = V/N$ - объем элементарной ячейки кристалла в реальном пространстве. Теперь мы можем вычислить величину $R_n(E + \delta E) - R_n(E)$:

$$\begin{aligned} R_n(E + \delta E) - R_n(E) &= 2 \cdot \frac{\delta V_k}{\Delta \mathbf{k}} = \\ &= \frac{2V \delta E}{(2\pi)^3} \int_{\Omega_k(E)} \frac{dS_k}{|\nabla_k \varepsilon_n(\mathbf{k})|}, \end{aligned}$$

где множитель 2 учитывает тот факт, что на каждое значение \mathbf{k} приходится по два спиновых состояния. Подставляя полученное выражение в формулу для $g_n(E)$, получим:

$$g_n(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\Omega_k(E)} \frac{dS_k}{|\nabla_k \varepsilon_n(\mathbf{k})|}.$$

Следует отметить, что интеграл в полученной формуле берется строго в пределах первой зоны Бриллюэна, даже если поверхность постоянной энергии выходит краями на границы зоны.

Если применить эту формулу к свободным электронам, для которых $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / (2m_e)$, то мы будем иметь:

$$|\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon(\mathbf{k})| = \frac{\hbar^2}{m}|\mathbf{k}| = \frac{\hbar}{m_e}\sqrt{2m_e E},$$

$$g(E) = \frac{2}{8\pi^3} \cdot \frac{m_e}{\hbar\sqrt{2m_e E}} \cdot 4\pi k^2 =$$

$$= \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{E},$$

что совпадает с полученными **ранее** результатами.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Основы зонной теории**
- **Энергетические зоны в пустой решетке и методе слабой связи**
- **Энергетические зоны в модели сильной связи**
- **Электроны и дырки**

17.7 Энергетические зоны в пустой решетке и методе слабой связи

Для того, чтобы получить представление о том, как может выглядеть спектр электронов в периодическом потенциале, рассмотрим самую простую ситуацию, когда потенциал решетки $U(\mathbf{r})$ стремится к нулю. При этом спектр электронов, очевидно, должен совпадать со спектром свободных электронов. Тем не менее, **трансляционная симметрия** решетки нарушена и формально мы можем искать решения уравнения Шредингера в виде **функций Блоха**:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{nk}(\mathbf{r}), \quad u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = u_{nk}(\mathbf{r}),$$

где \mathbf{R}_m - векторы трансляции решетки. Так как функции $u_{nk}(\mathbf{r})$ и потенциал $U(\mathbf{r})$ имеют периодичность решетки, то мы можем разложить их по фурье-компонентам:

$$u_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_i \in RL} c_{nk}(\mathbf{G}_i)e^{i\mathbf{G}_i\mathbf{r}},$$

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_j \in RL} U_{\mathbf{G}_j}e^{i\mathbf{G}_j\mathbf{r}},$$

где суммирование в обоих случаях идет по всем векторам \mathbf{G} обратной решетки (RL). Если подставить эти представления в **одночастичное уравнение Шредингера**, то мы получим:

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{G}_i \in RL} (\mathbf{G}_i + \mathbf{k})^2 c_{nk}(\mathbf{G}_i) e^{i\mathbf{G}_i \mathbf{r}} + \\ & + \sum_{\mathbf{G}_i, \mathbf{G}_j \in RL} c_{nk}(\mathbf{G}_i) U_{\mathbf{G}_j} e^{i(\mathbf{G}_i + \mathbf{G}_j) \cdot \mathbf{r}} = \\ & = \varepsilon_n(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{G}_i \in RL} c_{nk}(\mathbf{G}_i) e^{i\mathbf{G}_i \mathbf{r}}. \end{aligned}$$

Если теперь домножить левую и правую части на $e^{-i\mathbf{G} \mathbf{r}}$ и проинтегрировать по объему элементарной ячейки, то результат будет таким:

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 c_{nk}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}_i} c_{nk}(\mathbf{G}_i) U_{\mathbf{G} - \mathbf{G}_i} = \\ & = \varepsilon_n(\mathbf{k}) c_{nk}(\mathbf{G}). \end{aligned}$$

При этом мы использовали следующее свойство:

$$\int_v e^{i\mathbf{G} \mathbf{r}} d\mathbf{r} = v \delta(\mathbf{G}),$$

где v - объем элементарной ячейки в реальном пространстве, а $\delta(\mathbf{G})$ - символ Кронекера:

$$\delta(\mathbf{G}) = \begin{cases} 0, & \mathbf{G} \neq 0, \\ 1, & \mathbf{G} = 0. \end{cases}$$

Если коэффициенты $U_{\mathbf{G} - \mathbf{G}_i}$ положить равными нулю, то решения полученного уравнения можно записать так:

$$\begin{cases} \varepsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{G} + \mathbf{k})^2, \\ c_{nk}(\mathbf{G}) = 0. \end{cases}$$

Это означает, что между векторами \mathbf{G} обратной решетки и номерами энергетических зон устанавливается взаимно-однозначное соответствие (как в **схеме расширенных зон**). При этом единственным ненулевым коэффициентом в фурье-разложении

блоховской функции оказывается коэффициент $c_{nk}(\mathbf{G})$. Соответствующая волновая функция (после нормировки на объем кристалла) будет выглядеть так:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \cdot e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}},$$

что сходится с нашими ожиданиями для свободной частицы. Ситуацию для одномерного спектра иллюстрирует рисунок 48а.

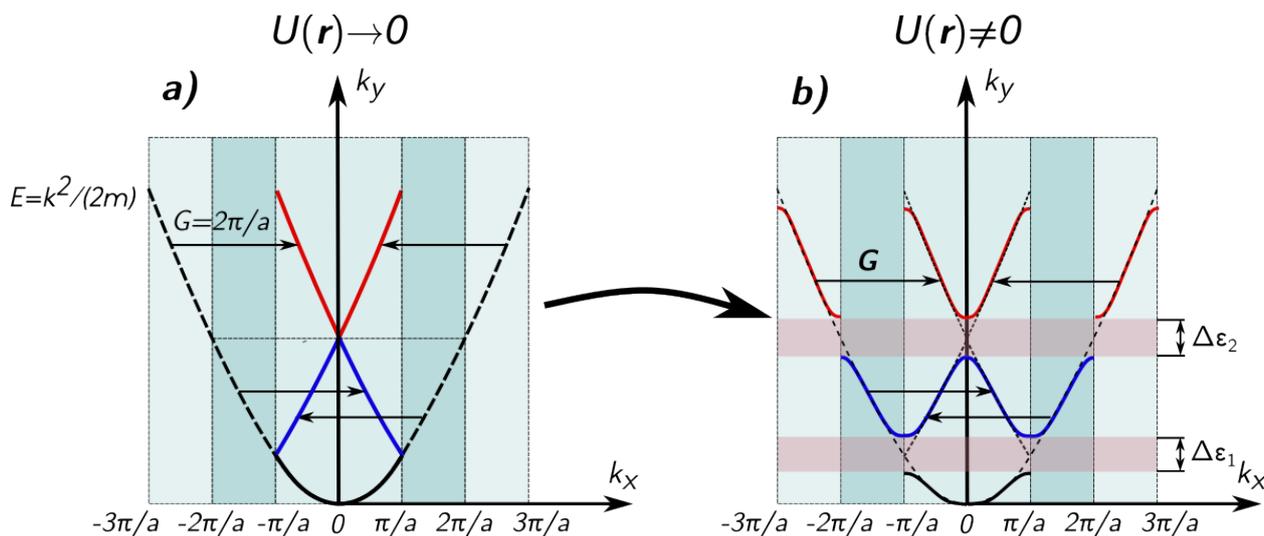


Рис. 48: Энергетические зоны в одномерном случае для пустой решетки (а) и в приближении слабого возмущающего потенциала (б). Розовым цветом показаны запрещенные зоны в электронном спектре

Рассмотрим теперь, как изменится картина спектра в том случае, когда периодический потенциал не равен нулю, но представляет из себя малую поправку к гамильтониану свободного электрона. Для начала, рассмотрим случай, когда возмущенный уровень энергии электрона $\varepsilon_{nk}^{(0)} \equiv \varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ лежит достаточно далеко от уровней энергии $\varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i)$ соседних зон с тем же квазиимпульсом \mathbf{k} . Если обратиться к рисунку 48а, то это предположение соответствует состояниям вдали от центра и краев **зоны Бриллюэна**. Критерий малости возмущающего потенциала решетки тогда можно записать так:

$$|\varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) - \varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i)| \gg U.$$

где U - некоторый усредненный по кристаллу потенциал решетки. Если мы, как и раньше, будем искать решения уравнения Шредингера в виде фурье-разложения, то мы можем ожидать, что возмущенное значение коэффициента $c_{nk}(\mathbf{G})$ будет не сильно отличаться от единицы, а коэффициенты $c_{nk}(\mathbf{G}_i)$ для всех остальных фурье-

компонент будут пропорциональны величине потенциала U или более высоких его степеней. Для простоты также предположим, что фурье-компонента U_0 потенциала $U(\mathbf{r})$ с нулевым волновым вектором равна нулю. Этого всегда можно добиться выбором начала отсчета энергии, так как U_0 отвечает как раз за постоянную добавку к потенциалу. Стационарное уравнение Шредингера (УШ) можно записать в том же виде, что и раньше:

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{G}_i \in RL} (\mathbf{G}_i + \mathbf{k})^2 c_{nk}(\mathbf{G}_i) e^{i\mathbf{G}_i \mathbf{r}} + \\ & + \sum_{\mathbf{G}_i, \mathbf{G}_j \in RL} c_{nk}(\mathbf{G}_i) U_{\mathbf{G}_j} e^{i(\mathbf{G}_i + \mathbf{G}_j) \cdot \mathbf{r}} = \\ & = \varepsilon_n(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{G}_i \in RL} c_{nk}(\mathbf{G}_i) e^{i\mathbf{G}_i \mathbf{r}}. \end{aligned}$$

Из него мы можем получить систему уравнений для определения фурье-коэффициентов $c_{nk}(\mathbf{G})$ и $c_{nk}(\mathbf{G}_i)$, $\mathbf{G}_i \neq \mathbf{G}$ следующим образом:

- умножим УШ на $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{G}}$ и проинтегрируем по объему элементарной ячейки
- умножим УШ на $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{G}_i}$, $\mathbf{G}_i \neq \mathbf{G}$ и также проинтегрируем по элементарной ячейке

В результате получим уравнения двух типов:

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 - \varepsilon_n(\mathbf{k}) \right\} c_{nk}(\mathbf{G}) + \\ & + \sum_{\mathbf{G}_i \neq \mathbf{G}} c_{nk}(\mathbf{G}_i) U_{\mathbf{G} - \mathbf{G}_i} = 0, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{G}_i + \mathbf{k})^2 - \varepsilon_n(\mathbf{k}) \right\} c_{nk}(\mathbf{G}_i) + \\ & + U_{\mathbf{G}_i - \mathbf{G}} c_{nk}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}_j \neq \mathbf{G}_i} c_{nk}(\mathbf{G}_j) U_{\mathbf{G}_i - \mathbf{G}_j} = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Так как мы предполагаем, что $c_{nk}(\mathbf{G}_i) \sim U$ для $\mathbf{G}_i \neq \mathbf{G}$, то последнюю сумму в уравнении (21) можно отбросить как слагаемое второго порядка малости по U и получить:

$$c_{nk}(\mathbf{G}_i) = \frac{U_{\mathbf{G}_i - \mathbf{G}}}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i)} c_{nk}(\mathbf{G}).$$

Теперь подставим это соотношение в уравнение (20):

$$\begin{aligned} & [\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G})] c_{nk}(\mathbf{G}) = \\ & = \sum_{\mathbf{G}_i \neq \mathbf{G}} \frac{U_{\mathbf{G}-\mathbf{G}_i} U_{\mathbf{G}_i-\mathbf{G}}}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i)} c_{nk}(\mathbf{G}). \end{aligned}$$

В итоге имеем такую формулу для определения поправки к энергии состояния $\varepsilon_n^{(0)}(\mathbf{k}) \equiv \hbar^2/(2m)(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2$:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}_i \neq \mathbf{G}} \frac{|U_{\mathbf{G}_i-\mathbf{G}}|^2}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i)}.$$

Теперь, с точностью до слагаемых порядка $\mathcal{O}(U^3)$ мы можем написать:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}_i \neq \mathbf{G}} \frac{|U_{\mathbf{G}_i-\mathbf{G}}|^2}{\varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) - \varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i)}.$$

Полученный результат демонстрирует эффект "отталкивания уровней": уровни в более высоколежащих зонах дают отрицательную поправку к энергии рассматриваемого состояния (как бы "толкают" его энергию вниз), а уровни в более низколежащих - положительную (как бы "толкают" его энергию вверх). Также мы видим, что поправки к энергиям состояний в точках общего положения внутри зоны Бриллюэна оказываются достаточно малыми по сравнению с невозмущенными значениями. Ситуация кардинально меняется, если мы подходим к точкам, в которых невозмущенные уровни близки друг к другу:

$$\varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \simeq \varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i).$$

В этом случае коэффициенты $c_{nk}(\mathbf{G}_i)$, $\mathbf{G}_i \neq \mathbf{G}$ больше не являются малыми величинами и наш предыдущий вывод не справедлив. Заметим, что выписанное выше условие для квадратичного спектра эквивалентно следующему:

$$\begin{aligned} |\mathbf{k} + \mathbf{G}| &= |\mathbf{k} + \mathbf{G}_i| \Rightarrow \\ \Rightarrow \mathbf{k} \cdot (\mathbf{G} - \mathbf{G}_i) &= \frac{1}{2}(G_i^2 - G^2) \Rightarrow \\ \Rightarrow \left(\mathbf{k} + \frac{1}{2}(\mathbf{G} + \mathbf{G}_i) \right) \cdot (\mathbf{G} - \mathbf{G}_i) &= 0. \end{aligned}$$

Последнее соотношение аналогично **условию Лауэ** в теории дифракции рентгеновского излучения на кристаллах и задает в \mathbf{k} -пространстве плоскость, делящую вектор $\mathbf{G} - \mathbf{G}_i$ пополам и перпендикулярную ему. Все такие плоскости называют брегг-

говскими плоскостями. В частности, именно они ограничивают первую зону Бриллюэна. Также условие равенства энергий будет выполнено для $\mathbf{k} = 0$, $|\mathbf{G}| = |\mathbf{G}_i|$, т.е. в центре зоны Бриллюэна. Вычисление поправок к энергии в этих, более сложных случаях, нужно вести при помощи квантовой теории возмущений для вырожденного спектра. Не погружаясь в технические детали, выпишем только конечный результат:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \{ \varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) + \varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i) \} \pm \left\{ \frac{1}{4} [\varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) - \varepsilon^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i)]^2 + |U_{\mathbf{G}-\mathbf{G}_i}|^2 \right\}^{1/2}.$$

Таким образом, вырождение энергетических уровней на границах и в центре зоны Бриллюэна снимается и в спектре образуются *энергетические щели*, размер которых пропорционален величине возмущающего потенциала решетки U . Описанная трансформация спектра для одномерного случая показана на рисунке 48b.

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Основы зонной теории](#)
- [Энергетические зоны в модели сильной связи](#)

17.8 Энергетические зоны в модели сильной связи

Общий принцип

Общий подход к нахождению стационарных состояний квантовой системы состоит в том, что искомую функцию мы представляем в виде разложения по той или иной полной ортонормированной системе функций:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle, \quad \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{mn}.$$

Далее это разложение подставляем в стационарное уравнение Шредингера:

$$H|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle$$

и получаем следующее уравнение:

$$\sum_n c_n H|\varphi_n\rangle = \varepsilon \sum_n c_n |\varphi_n\rangle.$$

Теперь левую и правую часть уравнения можно умножить скалярно на $\langle \varphi_m |$:

$$\sum_n c_n H_{mn} = \varepsilon \sum_n c_n \delta_{mn} = \varepsilon c_m,$$

$$H_{mn} = \langle \varphi_m | H | \varphi_n \rangle.$$

В результате получаем (бесконечную) систему уравнений для определения c_n и ε . Решить эту систему в общем случае непросто, но может оказаться, что за счет удачного выбора базиса $\{|\varphi_n\rangle\}$ многие матричные элементы H_{mn} оказываются пренебрежимо малыми или нулевыми и задача существенно упрощается за счет эффективного сведения бесконечной системы уравнений к конечной.

В модели почти свободных электронов используется представление **блеховских волновых функций** в виде суперпозиции плоских волн, отвечающих собственным состояниям гамильтониана свободной частицы. Модель сильной связи, вместо этого, стартует с базиса, состоящего из волновых функций, локализованных на отдельных узлах решетки. Сконструировать этот базис можно множеством различных способов, но мы остановимся на самой простой иллюстрации метода, при которой изначально используется лишь конечный набор базисных функций.

Одноатомная одномерная цепочка

Рассмотрим одномерную цепочку атомов с одноатомным базисом. Пусть в цепочке имеется N атомов, расстояние между которыми равно a (см. рисунок 49а).

Будем считать, что каждый атом обладает всего одной атомной орбиталью, так что состояние электрона, локализованного на атоме с координатой $r = na$ описывается следующим вектором состояния:

$$\langle r | \varphi_n \rangle \equiv \varphi_n(r) = w(r - na),$$

где функция $w(r)$ есть волновая функция электрона, локализованного на узле, расположенном в начале координат. Для удобства введем также следующее обозначение:

$$|\varphi_n\rangle \equiv |n\rangle.$$

В качестве дополнительного упрощающего предположения, будем считать, что состояния электронов, локализованных на разных узлах цепочки ортогональны:

$$\langle m | n \rangle = \delta_{mn}.$$

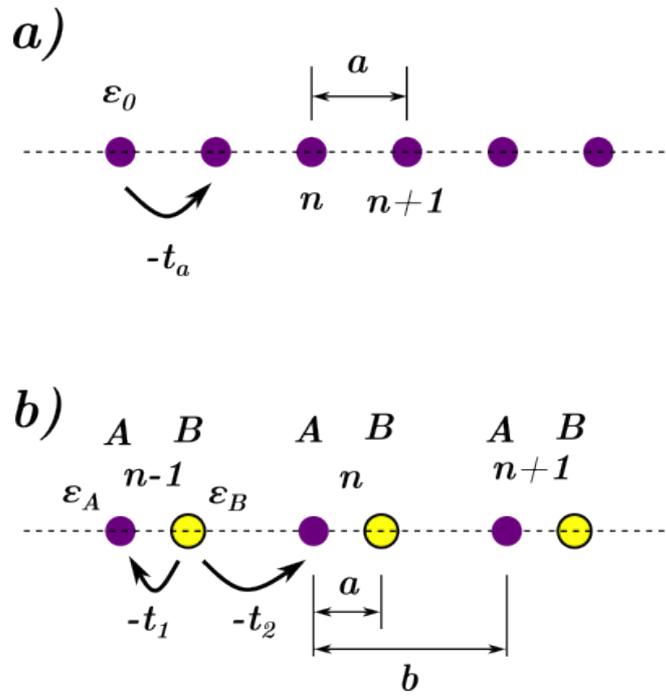


Рис. 49: Иллюстрация применения метода сильной связи к одномерной цепочке: (а) одноатомный базис, (б) двухатомный базис

Кроме того, примем следующее предположение, относительно матричных элементов гамильтониана:

$$\langle m|H|n\rangle = \varepsilon_0\delta_{mn} + t_{mn},$$

где $t_{mn} = -t_a$, если m и n отличаются на единицу (т.е. являются ближайшими соседями) и $t_{nm} = 0$ в противном случае. Знак величины t_a , вообще говоря, может быть различным, но в целях большей наглядности мы будем считать его положительным: $t_a > 0$. Такой вид гамильтониана отвечает ситуации, когда электрон, локализованный на узле n , имеет энергию ε_0 и может с ненулевой вероятностью перескочить на ближайший соседний узел. В соответствии с этим, величину t_a обычно называют *интегралом перескока*. Теперь будем искать решение стационарного уравнения Шредингера

$$H|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle$$

в виде линейной комбинации локализованных состояний:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{N-1} c_n|n\rangle.$$

Если на решения УШ наложить граничные условия Борна-Кармана и учесть, что цепочка обладает дискретной трансляционной симметрией, то для коэффициентов c_n мы можем записать:

$$c_n = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikan}, \quad k = \frac{2\pi}{Na} m, \quad m = 1, 2, \dots, N.$$

Только в таком случае $|\psi\rangle$ будет удовлетворять **теореме Блоха**. Теперь подставим разложение (2) в УШ:

$$\sum_n c_n H |n\rangle = \varepsilon \sum_n c_n |n\rangle.$$

Домножив левую и правую части скалярно на $\langle m|$, получим:

$$\sum_n c_n H_{mn} = \varepsilon c_m.$$

Если теперь учесть наши предположения относительно матричных элементов H_{mn} гамильтониана, то мы получим:

$$\varepsilon_0 c_m - t_a (c_{m-1} + c_{m+1}) = \varepsilon c_m.$$

Учитывая, что $c_m \sim e^{ikam}$, приходим к следующему простому результату:

$$\begin{aligned} \varepsilon(k) &= \varepsilon_0 - t_a (e^{-ika} + e^{ika}) = \\ &= \varepsilon_0 - 2t_a \cos(ka), \\ |\psi_k\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikan} |n\rangle. \end{aligned}$$

Таким образом, дискретный уровень энергии изолированного атома ε_0 в периодической цепочке "расплывается" в зону конечной ширины $4t_a$:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\min} &= \varepsilon_0 - 2t_a, \\ \varepsilon_{\max} &= \varepsilon_0 + 2t_a, \\ \Delta\varepsilon &= \varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min} = 4t_a. \end{aligned}$$

В полученной однозонной картине удобно отсчитывать энергию от дна зоны, т.е. уровня ε_{\min} :

$$\tilde{\varepsilon}(k) = \varepsilon - \varepsilon_0 + 2t_a = 4t_a \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right).$$

Заметим, что полученный закон дисперсии в полном соответствии с **общими принципами** является периодической функцией квазиимпульса k . Также мы можем легко вычислить в рамках данной простой модели эффективную массу электрона вблизи дна ($k = 0$) и вершины ($k = \pm\pi/a$) зоны:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\varepsilon(k)}{dk^2},$$

$$m^*|_{k=0} = \frac{\hbar^2}{2t_a a^2}, \quad m^*|_{k=\pm\pi/a} = -\frac{\hbar^2}{2t_a a^2}.$$

Из полученных формул, в частности, следует, что сильно локализованные электроны ($t_a \rightarrow 0$) могут иметь очень большую эффективную массу.

Полученный выше результат для спектра легко обобщить на случай двумерной квадратной решетки и трехмерной простой кубической:

$$2D : \quad \varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 - 2t_a(\cos k_x a + \cos k_y a),$$

$$3D : \quad \varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 - 2t_a(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a).$$

Если бы мы учли, что каждый атом обладает не одной, а несколькими атомными орбиталями (s, p, d, f и т.д.), то получили бы полноценную многозонную картину спектра. При этом каждую зону можно связать с соответствующей атомной орбиталью и говорить про зону s - состояний, зону p - состояний и т.д.

Двухатомная одномерная цепочка

Рассмотрим более сложную ситуацию, показанную на рисунке 49b. Теперь мы имеем цепочку с базисом, который состоит из атомов двух типов: A и B . По-прежнему считаем, что каждый атом обладает только одной орбиталью, причем энергия электрона, локализованного на атоме типа A равна ε_A , а на атоме B равна ε_B . Интегралы перескока между атомами $A - B$ внутри элементарной ячейки обозначим как $-t_1$, а между атомами $A - B$ в соседних ячейках - как $-t_2$. В терминах матричных элементов оператора Гамильтона это означает следующее:

$$\langle \varphi_{An} | H | \varphi_{An} \rangle = \varepsilon_A,$$

$$\langle \varphi_{Bn} | H | \varphi_{Bn} \rangle = \varepsilon_B,$$

$$\langle \varphi_{An} | H | \varphi_{Bn} \rangle = -t_1,$$

$$\langle \varphi_{An} | H | \varphi_{Bn-1} \rangle = -t_2,$$

где $|\varphi_{An}\rangle$ и $|\varphi_{Bn}\rangle$ - атомные орбитали, локализованные на атомах A и B , расположенных в позициях $r_{An} = nb$ и $r_{Bn} = nb + a$.

Рассуждая в том же ключе, что и в случае одноатомной цепочки, составим из атомных орбиталей типов A и B следующие блоховские состояния:

$$|g_{Ak}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ikbm} |\varphi_{Am}\rangle,$$

$$|g_{Bk'}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik'bm} |\varphi_{Bm}\rangle,$$

где N - количество элементарных ячеек в цепочке.

Для матричных элементов гамильтониана между этими состояниями мы можем получить следующие соотношения:

$$\langle g_{ik} | H | g_{jk'} \rangle = E_{ij} \delta_{k,k'+G}, \quad i, j = A, B,$$

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} \varepsilon_A & -t_1 - t_2 e^{-ikb} \\ -t_1 - t_2 e^{ikb} & \varepsilon_B \end{pmatrix}.$$

Теперь будем искать решение стационарного УШ в виде следующей линейной комбинации:

$$|\psi_k\rangle = c_A |g_{Ak}\rangle + c_B |g_{Bk}\rangle.$$

В результате имеем:

$$\begin{cases} c_A(\varepsilon - \varepsilon_A) + c_B(t_1 + t_2 e^{-ikb}) = 0, \\ c_B(t_1 + t_2 e^{ikb}) + c_A(\varepsilon - \varepsilon_B) = 0. \end{cases}$$

Здесь мы имеем ситуацию, которая математически аналогична задаче определения **спектра упругих колебаний** одномерных цепочек. Для того, чтобы однородная система линейных уравнений имела нетривиальные решения необходимо, чтобы детерминант матрицы системы был равен нулю:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - \varepsilon_A & t_1 + t_2 e^{-ikb} \\ t_1 + t_2 e^{ikb} & \varepsilon - \varepsilon_B \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \varepsilon^2 - \varepsilon(\varepsilon_A + \varepsilon_B) + \varepsilon_A \varepsilon_B -$$

$$- \left[(t_1 - t_2)^2 + 4t_1 t_2 \cos^2 \left(\frac{kb}{2} \right) \right] = 0.$$

Решения полученного уравнения для ε выглядят так:

$$\varepsilon_{\pm}(k) = \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{2}\right)^2 + (t_1 - t_2)^2 + 4t_1t_2 \cos^2\left(\frac{kb}{2}\right)}.$$

В частном случае $\varepsilon_A = \varepsilon_B = \varepsilon_0$ формула упрощается:

$$\varepsilon_{\pm}(k) = \varepsilon_0 \pm \sqrt{(t_1 - t_2)^2 + 4t_1t_2 \cos^2\left(\frac{kb}{2}\right)}.$$

Таким образом, мы получаем две зоны: верхняя занимает полосу энергии $[\varepsilon_0 + |t_1 - t_2|; \varepsilon_0 + t_1 + t_2]$, а нижняя - полосу энергии $[\varepsilon_0 - t_1 - t_2; \varepsilon_0 - |t_1 - t_2|]$. Нетрудно сообразить, что между этими полосами имеется энергетическая щель $\varepsilon_g = 2|t_1 - t_2|$.

Металлы, изоляторы и полупроводники

На примере рассмотренных выше двух простейших моделей легко понять, что степень заполненности электронных состояний и положение уровня Ферми в системе зависит от количества электронов на атомных орбиталях, формирующих энергетические зоны. Так, например, в одноатомной цепочке мы будем иметь половинное заполнение зоны в том случае, если на каждую орбиталь приходится по одному электрону. Если же один электрон на орбиталь будет приходиться в двухатомной цепочке, то мы будем иметь полностью заполненную нижнюю зону и полностью пустую верхнюю. Различные возможные ситуации схематически показаны на рисунке 50.

Если мы имеем ситуацию, показанную на рисунке 50а или 50с, то электроны, находящиеся на уровне Ферми, имеют свободу переходить в соседние незаполненные состояния в результате теплового возбуждения или воздействия внешних полей. В такой системе мы можем ожидать металлическое поведение, подобное поведению свободных электронов. В частности, для оценки электронной теплоемкости и статической проводимости в нулевом магнитном поле мы можем использовать стандартные формулы теории Зоммерфельда:

$$c_{el} = \frac{\pi^2}{3} g(\varepsilon_F) \theta,$$

$$\sigma = \frac{1}{3} e^2 \tau(\varepsilon_F) g(\varepsilon_F) v_F^2,$$

где $g(\varepsilon_F)$ вычисляется по **общей формуле**, а под v_F понимается некоторая усредненная по поверхности Ферми **скорость электрона**.

Если же мы имеем ситуацию, показанную на рисунке 50b, когда уровень Ферми лежит в энергетической щели и все разрешенные состояния ниже него заполне-

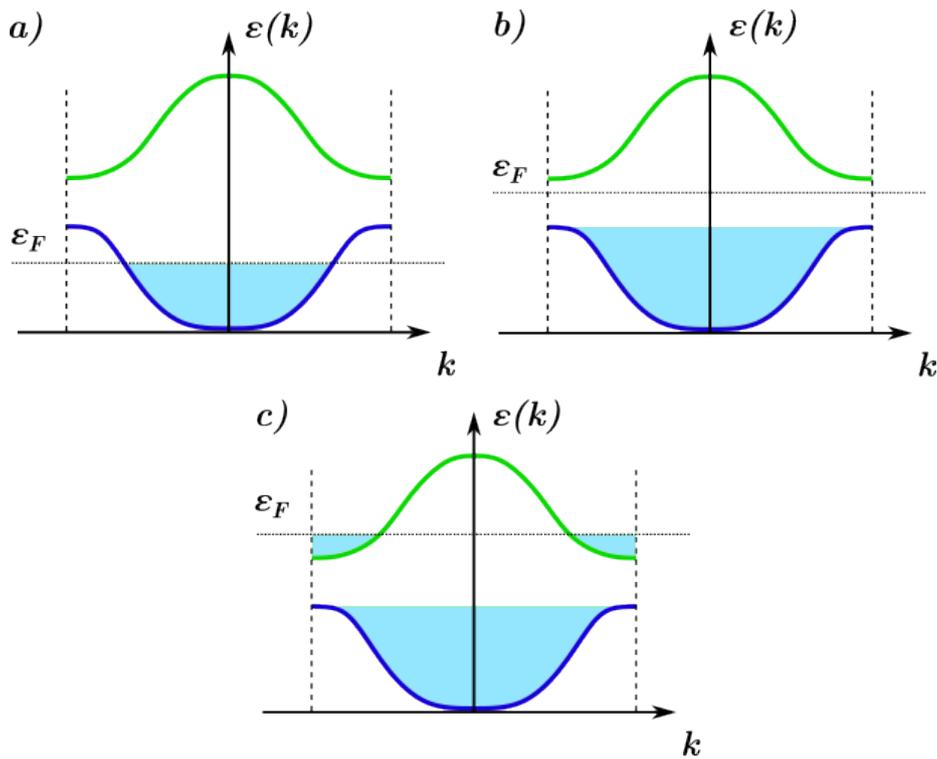


Рис. 50: Схема заполнения зон при различных положениях уровня Ферми. Голубым цветом условно показаны заполненные состояния

ны, а выше пусты, то ситуация кардинально отличается. Теперь возле заполненных состояний нет близко расположенных свободных уровней и для перераспределения электронов в незаполненные состояния требуется преодолеть энергетическую щель. Понятие поверхности Ферми (но не уровня Ферми!) теперь теряет смысл. Соответственно, при нулевой температуре мы можем ожидать от материала изоляторного поведения - проводимости не будет, так как плотность состояний на уровне Ферми равна нулю. В таком случае говорят, что материал является *зонным изолятором*. Это не единственный сценарий превращения системы в изолятор: возможны и более сложные случаи, когда изоляторное поведение обусловлено наличием в системе беспорядка или электрон-электронных взаимодействий. Здесь мы эти более сложные ситуации не рассматриваем. Подчеркнем еще раз, что проводимость в зонном изоляторе отсутствует не по причине локализации электронов в пространстве, а по причине отсутствия для электронов возможности перераспределяться между состояниями под действием слабых возмущений.

При отличной от нуля температуре часть электронов из полностью заполненной зоны, которую принято называть *валентной зоной*, может быть переброшена в верхнюю пустую зону, которую называют *зоной проводимости*. Число таких электронов n_c определяется бoльцмановской экспонентой:

$$n_c \sim e^{-\varepsilon_g/\theta}, \quad \theta = k_B T,$$

так что проводимость зонного изолятора должна иметь характерную экспоненциальную зависимость:

$$\sigma(\theta) \sim e^{-\varepsilon_g/\theta}.$$

Промежуточная ситуация возникает тогда, когда материал формально является зонным изолятором, но величина его энергетической щели достаточно маленькая. В этом случае внесение примесей может существенно изменить концентрацию носителей в валентной зоне или зоне проводимости и материал называется *полупроводником*.

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Основы зонной теории](#)

17.9 Электроны и дырки

Если уровень Ферми электронной системы лежит вблизи дна зоны, то (в изотропном случае) электроны на уровне Ферми ведут себя также, как и свободные электроны, но с отличной от массы m_e свободного электрона эффективной массой m^* . Нередко встречается и противоположная ситуация, когда уровень Ферми проходит вблизи верхней границы зоны, так что почти все состояния в зоне заполнены, а пустой остается лишь небольшая часть от общего числа состояний. В этой ситуации удобно ввести псевдочастицы, которые называют *дырками* и которые соответствуют пустым состояниям в почти заполненной зоне. Для того, чтобы понять, как ведут себя эти псевдочастицы, рассмотрим полностью заполненную зону с индексом n . В таком случае выполнено следующее тождество:

$$\sum_{k \in BZ} k = 0,$$

где суммирование идет по всей зоне Бриллюэна (BZ). Справедливость этого тождества следует из симметрии ячейки Вигнера-Зейтца и решеток Браве относительно преобразования инверсии. Теперь удалим один электрон с квазиимпульсом k_e из нашей заполненной зоны. Суммарный квазиимпульс оставшихся электронов можно записать так:

$$k_h = \sum_{k \in BZ} k - k_e = -k_e.$$

Таким образом, квазиимпульс дырки противоположен квазиимпульсу отсутствующего электрона. Далее, при удалении электрона из системы, ее энергия изменяется на величину, противоположную по знаку и равную по величине энергии удаленного электрона. Следовательно, мы можем написать:

$$\varepsilon_h(k_h) = -\varepsilon(k_e).$$

Если вблизи максимума зоны закон дисперсии электронов имеет вид (снова берем простейший изотропный случай):

$$\varepsilon(k) = \varepsilon(k_0) - A(k - k_0)^2, \quad A > 0,$$

то, **по определению**, эффективная масса электронов будет отрицательной:

$$\frac{1}{m^*} = -\frac{2A}{\hbar^2}$$

Для дырок, однако, знак эффективной массы будет положительным:

$$\begin{aligned} \frac{1}{m_h^*} &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_h(k_h)}{\partial k_h^2} = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon(k_e)}{\partial k_e^2} \Rightarrow \\ &\Rightarrow m_h^* = -m^*. \end{aligned}$$

В более общем случае мы можем записать такое соотношение:

$$(1/M_h)_{ij} = -(1/M)_{ij} = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j}.$$

Описание небольшого числа пустых состояний в почти заполненной зоне при помощи дырок, имеющих положительную эффективную массу оказывается очень удобным, особенно при рассмотрении кинетических явлений.

Также полезно получить формулу, связывающую плотности состояний электронов и дырок в почти заполненной зоне. Так как общее число состояний в первой зоне Бриллюэна, относящихся к зоне с номером n равно числу N элементарных ячеек кристалла, то мы можем записать:

$$R_n(E) + \tilde{R}_n(E) = N,$$

где $\tilde{R}_n(E)$ - число дырочных состояний в зоне n . Для плотности состояний тогда имеем:

$$g_n(E) = \frac{1}{V} \frac{dR_n(E)}{dE} = -\frac{1}{V} \frac{d\tilde{R}_n(E)}{dE} = -g_h(E).$$

Эта формула удобна, так как сосчитать число дырочных состояний в почти заполненной зоне часто легче, чем число заполненных электронных.

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Основы зонной теории](#)
- [Эффект Холла в сильном магнитном поле](#)

17.10 Скорость блоховских электронов

Для рассмотрения кинетических явлений в рамках зонной теории прежде всего необходимо понять, как вычислять скорость блоховских электронов. В качестве первого шага в решении этой задачи рассмотрим следующий оператор:

$$\hat{\epsilon}_n \equiv \epsilon_n(-i\partial_r),$$

который получается при формальной замене в законе дисперсии $\epsilon_n(\mathbf{k})$ квазиимпульса \mathbf{k} на градиент $-i\partial_r$. Покажем, что если мы ограничимся собственными состояниями электронов **только** в пределах зоны с номером n , то действие этого оператора эквивалентно действию **одноэлектронного гамильтониана**:

$$\hat{H}\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \hat{\epsilon}_n\psi_{nk}(\mathbf{r}).$$

Действительно, так как $\epsilon_n(\mathbf{k})$ - периодическая функция в обратном пространстве, то ее **можно представить** в виде следующего фурье-разложения:

$$\epsilon_n(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R} \in BL} a(\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}},$$

где \mathbf{R} пробегает по всем векторам решетки Браве (BL) кристалла в реальном пространстве. Если провести формальную замену $\mathbf{k} \rightarrow -i\partial_r$, то мы получим:

$$\hat{\epsilon}_n = \sum_{\mathbf{R} \in BL} a(\mathbf{R})e^{\mathbf{R}\partial_r}. \quad (22)$$

Теперь подействуем этим оператором на функцию $\psi_{nk}(\mathbf{r})$:

$$\hat{\varepsilon}_n \psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R} \in BL} a(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{R}\partial_r} \psi_{nk}(\mathbf{r})$$

Далее заметим, что для произвольной функции $\varphi(\mathbf{r})$ верно следующее:

$$e^{i\mathbf{R}\partial_r} \varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}).$$

Это утверждение легко доказать, разложив операторную экспоненту в ряд Тейлора. Если теперь учесть, что, согласно **теореме Блоха**, $\psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r})$, то мы можем записать такое тождество:

$$e^{i\mathbf{R}\partial_r} [e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r})] = \psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_{nk}(\mathbf{r}).$$

Таким образом, мы имеем:

$$\begin{aligned} \hat{\varepsilon}_n \psi_{nk}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R} \in RL} a(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_{nk}(\mathbf{r}) = \\ &= \varepsilon_n(\mathbf{k}) \psi_{nk}(\mathbf{r}) = \hat{H} \psi_{nk}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

что и доказывает наше исходное утверждение.

Теперь обратимся, собственно, к оператору скорости. В рамках представления Гейзенберга мы можем записать:

$$\hat{V} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{r}].$$

Вычислим среднее значение этого оператора в состоянии $\psi_{nk}(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{nk} \equiv \langle \hat{V} \rangle &= \frac{i}{\hbar} \int \psi_{nk}^*(\mathbf{r}) \hat{\varepsilon}_n \mathbf{r} \psi_{nk}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \\ &- \frac{i}{\hbar} \int \psi_{nk}^*(\mathbf{k}) \mathbf{r} \hat{\varepsilon}_n \psi_{nk}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned}$$

где мы произвели замену $\hat{H} \rightarrow \hat{\varepsilon}_n$ в соответствии с доказанным выше утверждением. Если снова воспользоваться фурье-разложением (22), то, после преобразований, приходим к следующей простой формуле:

$$\mathbf{v}_{nk} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}.$$

Эта формула по форме аналогична формуле, определяющей групповую скорость $\mathbf{v}_g(\mathbf{k})$ распространения волнового пакета в среде с дисперсией $\omega = \omega(\mathbf{k})$:

$$\mathbf{v}_g = \frac{\partial \omega(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}},$$

если провести замену $\omega \rightarrow \epsilon/\hbar$.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Основы зонной теории**
- **Энергетические зоны в модели сильной связи**
- **Квазиклассическая динамика электронов**

17.11 Квазиклассическая динамика электронов

Предположим, что, в рамках стандартных приближений **зонной теории**, мы имеем электрон, который находится в суперпозиции состояний $\psi_{nk}(\mathbf{r})$, относящихся к зоне с номером n :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_k c(\mathbf{k}) \psi_{nk}(\mathbf{k}).$$

Если помимо кристаллического потенциала $U(\mathbf{r})$, на электрон начинают действовать дополнительные внешние электромагнитные поля с векторным потенциалом $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ и скалярным потенциалом $\varphi(\mathbf{r}, t)$, то для нахождения $\psi(\mathbf{r}, t)$ нам нужно решать нестационарное уравнение Шредингера:

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t \psi(\mathbf{r}, t) = \\ = \left\{ \frac{1}{2m} \left[-i\hbar \partial_r + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right]^2 + U(\mathbf{r}) - e\varphi(\mathbf{r}, t) \right\} \psi(\mathbf{r}, t). \end{aligned}$$

В общем случае решить его очень сложно, так что необходимо делать те или иные упрощающие предположения. Один из распространенных подходов состоит в том, что мы пренебрегаем возможностью межзонных переходов под действием возмущающего поля. То есть мы считаем, что в момент времени $t > 0$ волновая функция электрона будет также суперпозицией состояний в пределах зоны с номером n :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_k c(\mathbf{k}, t) \psi_{nk}(\mathbf{k}).$$

Это предположение оправдано в следующих случаях:

- $\hbar\omega \ll \varepsilon_g$ (фотоны не могут перебросить электрон в соседнюю зону)
- $e|\mathbf{E}|a \ll \varepsilon_g^2/E_0$ (пробой Зинера, случается в достаточно сильных электрических полях)
- $\hbar\omega_c \ll \varepsilon_g^2/E_0$ (магнитный пробой, случается в не таких уж и сильных магнитных полях)

где ω - частота внешнего поля или $2\pi/t_0$, где t_0 - характерное время изменения $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ и $\varphi(\mathbf{r}, t)$, $\varepsilon_g = \min_k |\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k})|$ - характерная ширина запрещенной зоны, разделяющей зону n с соседними зонами, $\mathbf{E} = -\partial_r \varphi(\mathbf{r}, t)$ - электрическое поле, связанное с возмущением, a - постоянная решетки, $E_0 = \hbar^2/(m_e a^2)$, $\omega_c = eB/mc$ - циклотронная частота во внешнем магнитном поле.

В рамках таких предположений мы можем произвести замену невозмущенного оператора Гамильтона на оператор $\hat{\varepsilon}_n$, который мы **использовали** при вычислении скорости блоховских электронов и перейти от точного уравнения Шредингера к приближенному:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \simeq [\hat{\varepsilon}_n(-i\partial/\partial \mathbf{r}) + \hat{H}_1] \psi,$$

где H_1 - собирательное обозначение для добавки к гамильтониану от внешних полей.

Если считать, что коэффициенты разложения $c(\mathbf{k}, t)$ волновой функции $\psi(\mathbf{r}, t)$ заметно отличаются от нуля только в узкой области квазиимпульсов δk , малой по сравнению с размером зоны Бриллюэна $2\pi/a$ и рассмотреть изменение со временем средних значений скорости и квазиимпульса такого волнового пакета, то можно показать, что для них справедливы такие уравнения движения:

$$\mathbf{v}_{nk} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \quad \dot{\mathbf{k}} = -\frac{1}{\hbar} \left(e\mathbf{E} + \frac{e}{c} \mathbf{v}_{nk} \times \mathbf{B} \right).$$

Эти уравнения аналогичны уравнениям движения классической частицы во внешнем электрическом и магнитном полях, так что о рассматриваемом волновом пакете принято говорить как о *квазичастице*. Из уравнений движения для квазичастиц легко найти и выражение для ускорения:

$$\begin{aligned} \dot{v}_{ni} &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_i} \right) = \frac{1}{\hbar} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_j \partial k_i} \frac{dk_j}{dt} = \\ &= \sum_{j=1}^3 (1/M)_{ij} \hbar \dot{k}_j = \sum_{j=1}^3 (1/M)_{ij} \mathbf{F}_{\text{add},j}, \end{aligned}$$

где $\mathbf{F}_{\text{add}} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}/c)$ - сила Лоренца.

Это используется здесь:

- **Содержание**
- **Основы зонной теории**
- **Динамика электронов в магнитном поле**

17.12 Динамика электронов в магнитном поле

Квазиклассическая динамика в магнитном поле

Если в **квазиклассических уравнениях** положить $\mathbf{E} = 0$, то мы получим следующее:

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{|e|\hbar}{c} \mathbf{v}_{nk} \times \mathbf{B}, \quad \text{G - CGS.}$$

Отсюда немедленно следует, что в \mathbf{k} - пространстве электроны в постоянном магнитном поле движутся по орбитам, являющимися сечениями поверхностей постоянной энергии $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \text{const}$ плоскостями, перпендикулярными магнитному полю. Для траекторий в реальном пространстве можно получить, что:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t) &= \mathbf{r}_{\perp}(t) + \mathbf{r}_{\parallel}(t) = \mathbf{r}_{\perp}(t) + \mathbf{B}_0(\mathbf{r}(t) \cdot \mathbf{B}_0), \\ \mathbf{r}_{\perp}(t) &= \mathbf{r}_{\perp}(0) - \frac{c\hbar}{eB} \mathbf{B}_0 \times [\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)], \quad e \equiv |e|, \end{aligned}$$

где $\mathbf{B}_0 = \mathbf{B}/B$. Следует отметить, что при движении электрона выполняется условие $k_{\parallel} = \text{const}$, но оно не означает постоянства скорости в направлении поля, т.к. скорость определяется производной энергии по параллельной компоненте волнового вектора:

$$v_{\parallel} = \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_{\parallel}},$$

которая зависит также и от $k_{\perp}(t)$.

Таким образом, мы можем сформулировать следующее правило: **проекции** траекторий квазичастиц в магнитном поле в реальном пространстве на плоскость, перпендикулярную полю получаются из траекторий в k - пространстве путем поворота на -90° и умножения на коэффициент $c\hbar/(eB)$.

При дальнейшем анализе траектории удобнее всего рассматривать в схеме *повторяющихся зон*. При этом все их можно разделить на 3 класса - электронные, дырочные и открытые по следующим критериям:

- электронные траектории охватывают области состояний с меньшей, чем на траектории, энергией и электроны обходят их против часовой стрелки (если смотреть из конца вектора \mathbf{B})
- дырочные траектории охватывают области состояний с большей энергией и электроны движутся по ним по часовой стрелке
- открытые траектории имеют неограниченный размер и могут быть как периодическими в обратном пространстве, так и аperiodическими

Траектории последних двух типов отсутствуют в модели свободных электронов.

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Основы зонной теории](#)
- [Эффект Холла в сильном магнитном поле](#)

17.13 Эффект Холла в сильном магнитном поле

В постоянном электрическом поле, перпендикулярном магнитному, **закон движения**, полученный для $\mathbf{r}_\perp(t)$ модифицируется следующим образом:

$$\mathbf{r}_\perp(t) - \mathbf{r}_\perp(0) = -\frac{c\hbar}{eB} \mathbf{B}_0 \times [\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)] + \mathbf{v}_0 \cdot t,$$

$$\mathbf{v}_0 = c \frac{E_\perp}{B} (\mathbf{E}_0 \times \mathbf{B}_0), \quad \text{G - CGS,}$$

где $\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_\perp/|E_\perp|$, $\mathbf{B}_0 = \mathbf{B}/|B|$, \mathbf{v}_0 - дрейфовая скорость электрона в скрещенных полях.

Если теперь перейти к траектории в k - пространстве, то мы получим следующее:

$$\dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar c} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \times \mathbf{B}, \quad \tilde{\varepsilon}_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) - \hbar \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{k}.$$

При этом поправка к энергии системы оказывается в реальности очень малой величиной, т.е. фактически, траектории в \mathbf{k} - пространстве в присутствии электрического поля почти не модифицируются.

Рассмотрим теперь движение по какой-либо замкнутой траектории в пределе $\omega_c \tau \gg 1$. За время между последовательными столкновениями средняя скорость электрона определится соотношением:

$$\mathbf{v}_\perp \equiv \frac{\mathbf{r}_\perp(\tau) - \mathbf{r}_\perp(0)}{\tau} = \mathbf{v}_0 - \frac{c\hbar}{eB} \mathbf{B}_0 \times \frac{\mathbf{k}(\tau) - \mathbf{k}(0)}{\tau}.$$

Если все заполненные состояния в зоне n дают замкнутые траектории, то мы можем усреднить скорость по всем состояниям:

$$\langle \mathbf{v}_\perp \rangle_n = \mathbf{v}_0 - \frac{c\hbar}{eB} \mathbf{B}_0 \times \left\langle \frac{\mathbf{k}(\tau) - \mathbf{k}(0)}{\tau} \right\rangle_n.$$

Сама величина $|\mathbf{k}(\tau) - \mathbf{k}(0)|$ не может превышать размера зоны Бриллюэна π/a . Для того, чтобы понять, как на нее повлияет усреднение, проведем следующее рассуждение. В отсутствие электрического поля среднее $\langle \mathbf{k}(\tau) - \mathbf{k}(0) \rangle_n$ должно обращаться в 0, т.к. $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(-\mathbf{k})$, а $\mathbf{v}_{-\mathbf{k}} = -\mathbf{v}_\mathbf{k}$ и для каждой траектории $\mathbf{k}(t)$ найдется также и траектория $-\mathbf{k}(t)$. Если появляется электрическое поле, то спектр превращается в $\tilde{\varepsilon}_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) - \hbar \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{k}$ и симметрия по обращению \mathbf{k} исчезает. Т.е. среднее при наличии электрического поля должно быть пропорционально отношению слагаемого, нарушающего симметрию, к слагаемому, ее сохраняющему:

$$\max \langle |\mathbf{k}(\tau) - \mathbf{k}(0)| \rangle_n \simeq v_0 m / \hbar.$$

Если теперь заменить второе слагаемое в выражении для усредненной скорости его максимальным значением, то мы получим:

$$\langle \mathbf{v}_\perp \rangle = \mathbf{v}_0 \left(1 + \frac{A \cos \theta}{\omega_c \tau} \right) + |\mathbf{v}_0| \mathbf{E}_0 \frac{A \sin \theta}{\omega_c \tau},$$

где θ - угол между направлением $\langle \mathbf{k}(\tau) - \mathbf{k}(0) \rangle$ и \mathbf{E} , A - число порядка единицы. Так как $\mathbf{v}_0 \sim 1/B$, то именно она и будет определять асимптотику средней скорости в сильном поле, т.е. мы приходим к очень простому соотношению:

$$\langle \mathbf{v}_\perp \rangle_n = \mathbf{v}_0 + \mathcal{O}(1/B^2), \quad B \rightarrow \infty.$$

В таком случае для тока можно записать следующее:

$$\mathbf{j}_n = -en_{en}\langle \mathbf{v}_\perp \rangle \simeq -en_{en}\mathbf{v}_0$$

где n_{en} - концентрация электронов зоны n .

Если среди заполненных состояний есть открытые траектории то все рассуждение выше не справедливо. В таком случае можно обратиться к незаполненным состояниям, вычислить среднюю скорость по ним и получить величину $\tilde{\mathbf{j}}_n$. Далее можно будет найти \mathbf{j}_n исходя из соотношения $\tilde{\mathbf{j}}_n + \mathbf{j}_n = 0$, т.к. полностью заполненная зона не может давать вклада в ток. Если среди незаполненных состояний нет открытых траекторий, то мы получим следующее:

$$\mathbf{j}_n \simeq en_{hn}\mathbf{v}_0,$$

где n_{hn} - концентрация дырок в n -й зоне. После суммирования по всем зонам мы получим для общего тока:

$$\mathbf{j} = \sum_n \mathbf{j}_n = e(n_h - n_e)\mathbf{v}_0 + \mathcal{O}(1/B^2).$$

Если это выражение векторно домножить на \mathbf{B}_0 , то получается такое соотношение:

$$\mathbf{E}_\perp = \frac{1}{ce(n_h - n_e)} \mathbf{B} \times \mathbf{j} + \mathcal{O}(1/B^2).$$

Отсюда сразу получаем, что

$$\rho_{yx}/B = R_H \simeq \frac{1}{ce(n_h - n_e)} + \mathcal{O}(1/B^2).$$

Таким образом, в рамках квазиклассического приближения удается устранить один из существенных недостатков более простых теорий Друде и Зоммерфельда - невозможность объяснить разный знак постоянной Холла для различных материалов.

Если открытые траектории есть как среди заполненных, так и среди незаполненных состояний, т.е. включение открытых траекторий в усреднение неизбежно, то вычисления оказываются более сложными и мы их в рамках данного раздела не рассматриваем.

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Основы зонной теории](#)

18 Приложения (к лекциям 11-13)

18.1 Общие свойства тензора проводимости

Рассмотрим общие свойства тензора проводимости с позиций квазитермодинамической теории неравновесных процессов, развитой Л. Онсагером.

В линейном по величине внешнего поля приближении, связь между плотностью тока и электрическим полем в проводнике дается общим выражением:

$$j_i = \sigma_{ik} E_k,$$

где σ_{ik} - тензор проводимости. В отсутствии магнитного поля принцип Онсагера симметрии кинетических коэффициентов требует, чтобы выполнялось следующее соотношение:

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ki}.$$

Если теперь включить магнитное поле, то тензор проводимости начинает зависеть от магнитного поля и принцип симметрии усложняется. Теперь он требует выполнения такого условия:

$$\sigma_{ik}(\mathbf{H}) = \sigma_{ki}(-\mathbf{H}).$$

Тензор проводимости можно разложить на симметричную и антисимметричную части:

$$\begin{aligned}\sigma_{ik} &= s_{ik} + a_{ik}, \\ s_{ik}(\mathbf{H}) &= s_{ki}(\mathbf{H}), \quad a_{ik}(\mathbf{H}) = -a_{ki}(\mathbf{H}).\end{aligned}$$

Тогда из соотношения Онсагера получается, что:

$$\begin{aligned}s_{ik}(\mathbf{H}) &= s_{ki}(-\mathbf{H}) = s_{ik}(-\mathbf{H}), \\ a_{ik}(\mathbf{H}) &= a_{ki}(-\mathbf{H}) = -a_{ik}(-\mathbf{H}).\end{aligned}$$

Для всякого антисимметричного тензора можно построить дуальный аксиальный вектор по формулам:

$$a_{xy} = a_z, \quad a_{xz} = -a_y, \quad a_{yz} = a_x.$$

С использованием этого вектора компоненты $a_{ik} E_k$ могут быть переписаны в виде векторного произведения:

$$j_i = \sigma_{ik} E_k = s_{ik} E_k + [\mathbf{E}\mathbf{a}]_i.$$

Если магнитное поле слабое, то можно разложить тензора по степеням магнитного поля. Так как антисимметричная часть должна быть нечетной функцией поля, то в наинизшем порядке она будет линейна по полю:

$$a_i = \alpha_{ik} H_k$$

Для симметричной части, которая должна быть четной функцией поля мы можем записать:

$$s_{ik} = \sigma_{ik}^{(0)} + \beta_{iklm} H_l H_m,$$

причем тензор β_{iklm} симметричен как по индексам ik , так и по индексам lm .

Если тензор проводимости обратить, то возникает тензор сопротивления $\rho_{ik} = \sigma_{ik}^{-1}$ и связь между \mathbf{E} и \mathbf{j} запишется так:

$$E_i = \rho_{ik}^s j_k + [\mathbf{j}\mathbf{b}]_i,$$

Связь между тензорами сопротивления и проводимости проще всего выразить в следующем виде:

$$\rho_{ik}^s = \frac{|s|(s^{-1})_{ik} + a_i a_k}{|s| + (\mathbf{a}\hat{\mathbf{s}}\mathbf{a})}, \quad b_i = -\frac{(\hat{\mathbf{s}}\mathbf{a})_i}{|s| + (\mathbf{a}\hat{\mathbf{s}}\mathbf{a})},$$

где $\hat{\rho}^s$ - симметричная (не обязательно диагональная) часть тензора сопротивления, а \mathbf{b} - вектор, дуальный антисимметричной части, $|s|$ - определитель симметричной части тензора проводимости.

Если материал изотропен, то векторы \mathbf{a} и \mathbf{b} должны быть направлены вдоль магнитного поля, а единственными отличными от нуля компонентами тензора сопротивления являются $\rho_{xx} = \rho_{yy} \equiv \rho_{\perp}$ и $\rho_{zz} \equiv \rho_{\parallel}$, где ось z выбрана вдоль направления магнитного поля. Если выбрать плоскость xz так, чтобы она проходила через направление тока, то мы получим, что:

$$E_x = \rho_{\perp} j_x, \quad E_y = -b j_x, \quad E_z = \rho_{\parallel} j_z.$$

В слабом поле будет выполнено такое соотношение: $\mathbf{b} = -R_H \mathbf{H}$, где R_H - *постоянная Холла*. Так как единственными векторами линейными по \mathbf{j} и квадратичными по \mathbf{H} являются $\mathbf{H}(\mathbf{j}\mathbf{H})$ и $\mathbf{j}\mathbf{H}^2$, то общий вид зависимости между \mathbf{E} и \mathbf{j} может быть

записан таким образом:

$$\mathbf{E} = \rho^{(0)}\mathbf{j} + R_H[\mathbf{H}\mathbf{j}] + \beta_1\mathbf{j}H^2 + \beta_2\mathbf{H}(\mathbf{H}\mathbf{j}).$$

Источник: [ЛЛ8], &21-22, стр. 129

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Теория Друде-Лоренца: магнитотранспорт](#)

18.2 Проводимость и диэлектрическая функция

Начнем с общих положений электродинамики сплошных сред. Макроскопические поля в среде в точке \mathbf{r} определяются как средние по физически бесконечно малому объему в окрестности этой точки:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \mathbf{e}(\mathbf{r}') d^3r$$
$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \mathbf{b}(\mathbf{r}') d^3r$$

При этом должны быть выполнены следующие условия: $a^3 \ll \Delta V \ll \lambda^3$, где a - атомный масштаб, а λ - пространственный масштаб изменения $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{B}(\mathbf{r})$. Далее определяются основные характеристики среды:

- плотность заряда:

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

- поляризация:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \rho(\mathbf{r}')\mathbf{r}' d\mathbf{r}'$$

- намагниченность:

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2c\Delta V} \int_{\Delta V} \rho(\mathbf{r}')\mathbf{r}' \times \mathbf{v}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

- плотность тока:

$$\mathbf{j}_t(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \rho(\mathbf{r}') \mathbf{v}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

Из определений очевидно, что:

$$\mathbf{j} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}.$$

Это соотношение определяет "электрическую" часть тока и справедливо в отсутствии намагниченности. Если же в среде имеется намагниченность \mathbf{M} , то выражение для плотности тока будет таким:

$$\mathbf{j}_t = \mathbf{j}_e + \mathbf{j}_m = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + c \nabla \times \mathbf{M}.$$

Далее удобно ввести вспомогательные векторы электрического смещения, \mathbf{D} , и напряженности магнитного поля, \mathbf{H} :

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi \mathbf{M}$$

С использованием этих величин в правых частях уравнений Максвелла остаются только внешние по отношению к среде заряды и токи. Если не рассматривать сложные случаи типа ферроэлектриков, пироэлектриков и т.д. и ограничиться линейным по величине поля приближением, то между величинами \mathbf{D} , \mathbf{H} и \mathbf{E} , \mathbf{B} должна существовать простая линейная связь:

$$\mathbf{D} = \hat{\epsilon} \mathbf{E}$$

$$\mathbf{B} = \hat{\mu} \mathbf{H}$$

Прежде, чем двинуться дальше сделаем важное замечание. Многие авторы при определении поляризации \mathbf{P} берут интеграл только по связанным зарядам, т.е. тем, что не могут двигаться в постоянном поле. Так определенную поляризацию обозначим \mathbf{P}_b . Подставим выражение для \mathbf{D} в определение:

$$\hat{\epsilon} \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \Rightarrow \mathbf{P} = \frac{\hat{\epsilon} - \hat{I}}{4\pi} \mathbf{E}$$

Сделаем теперь преобразование Фурье выражения для \mathbf{j} через \mathbf{P} :

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{\partial \mathbf{P}(\mathbf{r})}{\partial t} \Rightarrow \mathbf{j}(\mathbf{q}, \omega) = -i\omega \mathbf{P}(\mathbf{q}, \omega) = -i\omega \frac{\hat{\epsilon} - \hat{I}}{4\pi} \mathbf{E}.$$

Но с другой стороны, по определению, $\mathbf{j}(\mathbf{q}, \omega) = \hat{\sigma}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)$. То есть получаем в итоге такое выражение:

$$\hat{\epsilon}(\mathbf{q}, \omega) = \hat{I} + \frac{4\pi i \hat{\sigma}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega}$$

Соотношение верно и при наличии пространственной дисперсии.

Диэлектрическая функция и проводимость, введенные выше являются комплексными величинами. Часто вводят в рассмотрение действительную и мнимую их части:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

$$\hat{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$$

При этом действительная часть проводимости - то, что выражает связь тока проводимости (свободных зарядов) и электрического поля:

$$\mathbf{j}_{cond} = \sigma_1 \mathbf{E},$$

а действительная часть диэлектрической функции - то что выражает связь между вектором электрического смещения и электрическим полем при учете только связанных зарядов:

$$\epsilon_1 \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}_b.$$

Из всего этого следует такая связь между компонентами проводимости и диэлектрической функции:

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{4\pi\sigma_2}{\omega}$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi\sigma_1}{\omega}$$

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Теория Друде-Лоренца: проводимость в переменном поле](#)

18.3 Кинетика идеального газа в тау-приближении

Рассмотрим одночастичную функцию распределения неравновесной классической или квазиклассической системы, которая определяется на основе полной N - частичной функции распределения:

$$f(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = N \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N w_N(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}),$$

$$\int f(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 = N$$

где для краткости введено обозначение $w_N(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = w_N(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$. Эта функция позволяет рассчитывать разные характеристики неравновесных систем:

$$n(t, \mathbf{r}) = \int f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}, \quad (23)$$

$$\mathbf{u}(t, \mathbf{r}) \cdot n(t, \mathbf{r}) = \int \frac{\mathbf{p}}{m} f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}, \quad (24)$$

$$\mathbf{q}(t, \mathbf{r}) \cdot n(t, \mathbf{r}) = \int \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{p^2}{2m} f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}, \quad (25)$$

$$\frac{3}{2} \theta(t, \mathbf{r}) \cdot n(t, \mathbf{r}) = \frac{m}{2} \int \left(\frac{\mathbf{p}}{m} - \mathbf{u}(t, \mathbf{r}) \right)^2 f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}. \quad (26)$$

Соотношение (27) определяет концентрацию частиц, (28) - средний поток числа частиц, (29) - средний поток энергии, (30) - среднюю температуру системы. Функция $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$, по сути, обобщает понятие **одночастичной корреляционной функции** на случай неравновесной системы.

Если в системе частиц нет взаимодействия, то из уравнения непрерывности для функции $w_N(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ (уравнение Лиувилля) следует такое уравнение для функции распределения:

$$\partial_t f = -\partial_r(f\dot{\mathbf{r}}) - \partial_p(f\dot{\mathbf{p}}).$$

Если учесть уравнения Гамильтона:

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{r}},$$

где $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = p^2/(2m) + U(\mathbf{r})$, то это уравнение можно переписать в виде:

$$\frac{df}{dt} = \partial_t f + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \partial_r f - \partial_r U \cdot \partial_p f = 0.$$

Но идеальная система не может приходить в состояние термодинамического равновесия, что противоречит опыту, поэтому в реальной системе в правой части уравнения (5) будет стоять не ноль, а сложным образом зависящий от взаимодействия частиц между собой *интеграл столкновений*:

$$\partial_t f + \frac{\mathbf{p}}{m} \partial_r f - \partial_r U \partial_p f = \left(\frac{df}{dt} \right).$$

Интеграл столкновений, в общем случае, не выражается только лишь через одночастичную функцию распределения: нужно привлекать двух-, трех- и т.д. частичные функции распределения. Это обстоятельство превращает кинетическое уравнение в сложнейшее нелинейное интегро-дифференциальное уравнение, которое почти никогда не допускает точных аналитических решений. Тем не менее, проводить оценки кинетических свойств различных систем как-то надо, поэтому из этой ситуации был придуман выход в виде сильно упрощенного феноменологического подхода. В рамках этого подхода предполагается следующее:

- при приближении системы к состоянию термодинамического равновесия отклонение функции $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ от равновесного распределения $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ является малой величиной:

$$\frac{f_1(t)}{f_0} \equiv \frac{f - f_0}{f_0} \ll 1$$

- на финальной стадии релаксация описывается простым экспоненциальным законом:

$$f_1(t) \simeq f_1(0)e^{-t/\tau}$$

Из второго предположения сразу следует такой вид кинетического уравнения:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \partial_r f - \partial_r U \cdot \partial_p f = -\frac{f - f_0}{\tau},$$

которое называется *кинетическим уравнением в τ -приближении*. Если нас интересуют стационарные явления переноса, для которых $\partial_t f = 0$, то кинетическое уравнение становится таким:

$$0 + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \partial_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - \partial_{\mathbf{r}} U \cdot \partial_{\mathbf{p}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = -\frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\tau}.$$

Предполагая $f_1 \ll f_0$, полученное уравнение можно решать методом последовательных приближений. В первом приближении мы будем иметь:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \simeq f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - \tau \left(\frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \partial_{\mathbf{r}} f_0 - \partial_{\mathbf{r}} U \cdot \partial_{\mathbf{p}} f_0 \right).$$

Если мы рассматриваем классический идеальный газ, то равновесная функция распределения в системе отсчета, двигающейся вместе со средой, имеет вид распределения Максвелла:

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = n(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{2\pi m\theta(\mathbf{r})} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}))^2}{2m\theta(\mathbf{r})} \right\}$$

В случае идеального ферми-газа нужно использовать функцию распределения Ферми:

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{1}{\exp \left\{ \frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{u}(\mathbf{r}))^2}{2m\theta} - \frac{\mu}{\theta} \right\} + 1},$$

где локальный химический потенциал $\mu = \mu(\theta(\mathbf{r}), n(\mathbf{r}))$ должен быть определен из условия:

$$\int f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p} = n(\mathbf{r}).$$

Источник: [КТЗ], Задачи к Гл. 5, Задачи 15-18, стр. 378; [КТЗ], Гл.5, &2-3, стр. 293

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Кинетические коэффициенты в модели Зоммерфельда](#)
- [Кинетические коэффициенты для идеального классического газа](#)

18.4 Кинетические коэффициенты для идеального классического газа

Частицы без заряда

Диффузия и теплопроводность. Если газ как целое не движется и внешних полей нет, то равновесная функция распределения для него имеет вид:

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2\theta} \right\} = n\omega(\mathbf{v}),$$

где, для удобства, **произведено переобозначение** $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) = m^3 f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ (см. определение [здесь](#)) Если считать, что неоднородность свойств системы имеется только вдоль одной оси z , то, в **тау-приближении** для стационарной ситуации, будем иметь:

$$f = f_0 - \tau v_z \partial_z f_0 = f_0 - \tau v_z \omega(\mathbf{v}) \partial_z n - \tau v_z n \frac{\partial}{\partial \theta} \omega(\mathbf{v}) \cdot \partial_z \theta.$$

Теперь можно найти плотность потока числа частиц в системе:

$$\begin{aligned} j_n &= \int v_z f d\mathbf{v} = -\partial_z n \int \tau v_z^2 \omega(\mathbf{v}) d\mathbf{v} - n \partial_z \theta \partial_\theta \int \tau v_z^2 \omega(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \\ &= -\partial_z n \overline{\left(\tau \frac{v^2}{3} \right)} - n \partial_z \theta \partial_\theta \overline{\left(\tau \frac{v^2}{3} \right)}. \end{aligned}$$

Аналогичным образом мы можем найти и поток энергии:

$$j_\epsilon = \int v_z \frac{mv^2}{2} f d\mathbf{v} = -\partial_z n \overline{\left(\tau \frac{v^2}{3} \cdot \frac{mv^2}{2} \right)} - n \partial_z \theta \partial_\theta \overline{\left(\tau \frac{v^2}{3} \cdot \frac{mv^2}{2} \right)}.$$

Отсюда сразу находим выражения для коэффициентов диффузии, термодиффузии, теплопроводности и диффузионного переноса тепла:

$$D = \overline{\left(\tau \frac{v^2}{3} \right)}, \quad D_\theta = n \partial_\theta \overline{\left(\tau \frac{v^2}{3} \right)} = n \partial_\theta D,$$

$$\chi = n \partial_\theta \overline{\left(\tau \frac{v^2}{3} \cdot \frac{mv^2}{2} \right)} = n \partial_\theta \chi_n, \quad \chi_n = \overline{\left(\tau \frac{v^2}{3} \cdot \frac{mv^2}{2} \right)},$$

$$j_n = -D \partial_z n - D_\theta \partial_z \theta, \quad j_\epsilon = -\chi_n \partial_z n - \chi \partial_z \theta.$$

Для дальнейших вычислений полезно выписать отдельно средние по максвелловскому распределению от различных степеней скорости:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8\theta}{\pi m}}, \quad \bar{v^3} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{8\theta}{\pi m} \right)^{3/2} = \frac{\pi}{2} (\bar{v})^3,$$

$$\bar{v^2} = \frac{3\theta}{m}, \quad \bar{v^4} = 15 \left(\frac{\theta}{m} \right)^2$$

Теперь результаты зависят от того, какую модель мы примем для времени свободного пробега τ . Если $\tau = \text{const}$, то результаты будут такими:

$$D = \frac{\tau\theta}{m}, \quad D_\theta = \frac{n\tau}{m}, \quad \kappa_n = \frac{5}{2} \frac{\tau\theta^2}{m}, \quad \kappa = \frac{5\theta n\tau}{m}.$$

Если же взять приближение постоянной длины свободного пробега $\tau = \lambda/v$, $\lambda = \text{const}$, то результаты будут отличаться:

$$D = \frac{\lambda\bar{v}}{3}, \quad D_\theta = \frac{n\lambda\bar{v}}{6\theta}, \quad \kappa_n = \frac{2\lambda\theta\bar{v}}{3}, \quad \kappa = n\lambda\bar{v}.$$

Заметим, что эти результаты совпадают с результатами упрощенного рассмотрения явлений переноса.

В приведенном выводе коэффициент теплопроводности определялся как коэффициент пропорциональности между потоком тепла и градиентом температуры при условии $n = \text{const}$, $\partial_z n = 0$. При таких условиях в системе будет существовать градиент давления и для неподвижности газа как целого (что предполагалось в самом начале расчета) необходимо наличие внешних полей. Если же полей нет, то в стационарном состоянии должно выполняться условие $p = p(\theta, v) = \text{const}$. В этих условиях между градиентами концентрации и температуры будет существовать связь:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial z}\right)_p = -\frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z}.$$

В случае идеального газа $pv = \theta$ и мы будем иметь:

$$j_\epsilon|_{p=\text{const}} = -\partial_z \theta \left\{ n\theta \partial_\theta \left[\frac{1}{\theta} \left(\tau \frac{v^2}{3} \cdot \frac{mv^2}{2} \right) \right] \right\} = -\tilde{\kappa} \partial_z \theta.$$

Вычисляя средние в случае $\tau = \text{const}$ и $\lambda = \text{const}$, получим такие выражения:

$$\tilde{\kappa} = \frac{5}{2} \cdot \frac{n\tau\theta}{m}, \quad \tau = \text{const}, \tag{27}$$

$$\tilde{\kappa} = \frac{n\lambda\bar{v}}{3}, \quad \lambda = \text{const},$$

которые отличаются от полученных ранее в два и три раза, соответственно.

Вязкость. Если рассмотреть классическую задачу с плоскопараллельной пластиной и изотермическим потоком, то будем иметь для газа такие условия:

$$U = 0, \theta = \text{const}, n = \text{const},$$

$$u_x = \frac{u}{l}z = \alpha z, u_y = u_z = 0.$$

Сила трения, которая действует на пластину будет такой:

$$F = \int v_z f m v_x d\mathbf{v}.$$

По сути, эта формула выражает поток горизонтального импульса (т.е. вдоль оси x), который переносят с собой частицы по направлению к плоской пластине (т.е. вдоль оси z).

Функцию распределения f в линеаризованном виде в наших условиях можно записать так:

$$f = f_0(v_x - \alpha z, v_y, v_z) - \tau v_z \partial_z f_0(v_x - \alpha z, v_y, v_z) =$$

$$= f_0(v_x - \alpha z, v_y, v_z) - \alpha \tau v_z \frac{m}{\theta} (v_x - \alpha z) f_0(v_x - \alpha z, v_y, v_z).$$

Если произвести замену переменных $v'_x = v_x - \alpha z$ и учесть симметрию максвелловского распределения, то мы получим:

$$F = -\alpha \int dv'_x dv_y dv_z \tau \frac{m}{\theta} v_z^2 m v_x'^2 f_0(v'_x, v_y, v_z) = -\alpha \eta.$$

Отсюда приходим к таким результатам:

$$\eta = \tau n \theta, \tau = \text{const},$$

$$\eta = \frac{4}{15} n \lambda m \bar{v}, \lambda = \text{const}.$$

Заряженный газ без взаимодействия

Проводимость. Найдем проводимость для идеального газа электронов, считая, в духе **теории Друде-Лоренца**, что они ведут себя как идеальный классический газ. Будем предполагать условия изотермическими, $\theta = \text{const}$ а также, что в проводнике нет объемных зарядов, т.е. $n = \text{const}$. Если считать, что электрическое поле направлено вдоль оси z , то для стационарной функции распределения в тау-приближении мы можем записать:

$$\begin{aligned}
f &= f_0 - \tau \left(v_z \partial_z f_0 - \partial_z U \cdot \frac{1}{m} \cdot \partial_z f_0 \right) = \\
&= f_0 - \tau v_z n \partial_\theta w(\mathbf{v}) \cdot \partial_z \theta - \frac{\tau e E}{\theta} v_z n w(\mathbf{v}).
\end{aligned}$$

Плотность электрического тока $j_e = -ej_n$ находится по следующей формуле:

$$j_e = -e \int v_z f d\mathbf{v} = E \frac{e^2 n}{\theta} \overline{\left(\frac{\tau v^2}{3} \right)} = E\sigma.$$

Для $\tau = \text{const}$ и $\lambda = \text{const}$ получаем, соответственно, такие результаты:

$$\sigma = e^2 \frac{\tau n}{m}, \quad \tau = \text{const},$$

$$\sigma = ne^2 \frac{\lambda \bar{v}}{3\theta}, \quad \lambda = \text{const}.$$

Теплопроводность. Теплопроводность будем искать при условии отсутствия в системе электрического тока: $\mathbf{j}_e = \mathbf{j}_n = 0$:

$$j_n = -\partial_z \theta n \partial_\theta \overline{\left(\frac{\tau v^2}{3} \right)} - \frac{eEn}{\theta} \overline{\left(\frac{\tau v^2}{3} \right)} = 0.$$

Для потока энергии в системе запишем:

$$j_\epsilon = -\partial_z \theta n \partial_\theta \overline{\left(\frac{\tau v^2}{3} \cdot \frac{mv^2}{2} \right)} - \frac{eEn}{\theta} \overline{\left(\frac{\tau v^2}{3} \cdot \frac{mv^2}{2} \right)}.$$

Если использовать обозначения для средних из раздела про незаряженный газ, то для электрического поля, препятствующего току, получим:

$$-\frac{eEn}{\theta} = \frac{D_\theta}{D} \partial_z \theta.$$

Это позволяет исключить поле из выражения для плотности потока энергии:

$$j_\epsilon = -\partial_z \theta \left(\chi - \frac{D_\theta \chi_n}{D} \right) = -\chi \partial_z \theta.$$

В результате для коэффициента теплопроводности имеем:

$$\kappa = \frac{5}{2} \cdot \frac{\tau n \theta}{m}, \quad \tau = \text{const},$$

$$\kappa = \frac{2}{3} n \lambda \bar{v}, \quad \lambda = \text{const}.$$

Из полученных результатов следует закон Видемана-Франца:

$$\frac{e^2 \kappa}{\sigma \theta} = \frac{5}{2}, \quad \tau = \text{const},$$

$$\frac{e^2 \kappa}{\sigma \theta} = 2, \quad \lambda = \text{const}.$$

Источник: [КТЗ], Задачи к Гл.5, &З, Задачи 15-18, стр. 378

Это используется здесь:

- [Содержание](#)
- [Теория Друде-Лоренца: теплопроводность](#)
- [Кинетические коэффициенты в модели Зоммерфельда](#)

18.5 Дифракция на кристаллах

"Геометрические" условия дифракции

В данном разделе мы будем рассматривать только процессы упругого рассеяния волн на кристаллах, то есть предполагать, что длины волн λ падающего и λ' для рассеянного кристаллом излучения одинаковы: $\lambda = \lambda'$.

Условие Брэгга. Исторически, одна из первых успешных попыток объяснить закономерности рассеяния волн на кристаллах была предпринята Брэггом. Он предложил рассмотреть систему **кристаллических плоскостей**, содержащих бесконечное число атомов, и выдвинул предположение, что отражение плоских волн от этих плоскостей происходит по законам, аналогичным обычным законам отражения на границе раздела сред. Схему рассуждений Брэгга иллюстрирует рисунок 51.

Между волнами, отраженными от соседних плоскостей должна наблюдаться конструктивная интерференция в том случае, если разность фаз между ними кратна величине 2π . Из геометрических соображений это условие сводится к следующему:

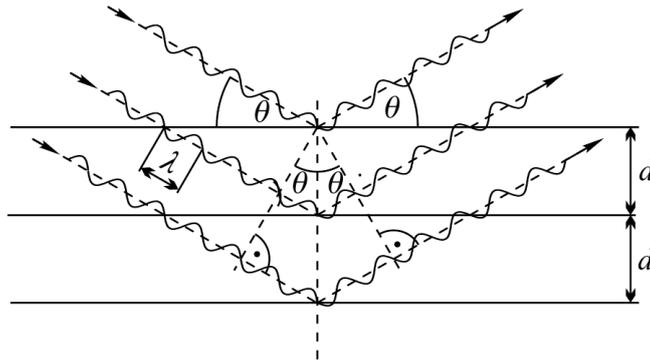


Рис. 51: Иллюстрация рассуждений при выводе условия дифракции Брэгга-Вульфа

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda m, \quad m \in \mathbb{N},$$

где d_{hkl} - **расстояние** между соседними плоскостями выбранного семейства с индексами Миллера (hkl), а θ - *угол скольжения*. Это фундаментальное соотношение носит название *условия Брэгга*. В теории дифракции на кристаллах угол θ часто называют также *углом падения*, вопреки принятым в других разделах оптики соглашениям.

Условие Лауэ. М. фон Лауэ подошел к анализу дифракции на кристаллах с несколько более общих позиций. Он предложил рассмотреть рассеяние на двух одиночных эквивалентных атомах кристаллической решетки (см. рисунок 52), находящихся в начале координат и точке $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, соответственно.

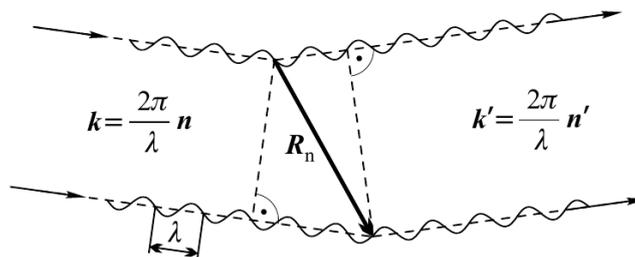


Рис. 52: Иллюстрация к выводу дифракционного условия Лауэ

Опять же, из геометрических соображений, разность фаз между лучами, рассеянными на первом и втором атоме дается таким выражением:

$$\Delta\varphi = \mathbf{R}_n \mathbf{k} - \mathbf{R}_n \mathbf{k}',$$

где $\mathbf{k} = (2\pi/\lambda)\mathbf{n}$ - волновой вектор исходной волны, а $\mathbf{k}' = (2\pi/\lambda)\mathbf{n}'$ - рассеянной. Условие конструктивной интерференции тогда дается следующей формулой:

$$\Delta\varphi = 2\pi m = \mathbf{R}_n \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad m \in \mathbb{Z}.$$

Если сопоставить это условие с **условием**, определяющим векторы \mathbf{G} обратной решетки, то мы можем заключить, что оно эквивалентно следующему:

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}.$$

Это условие обычно называют *условием Лауэ*. Ему можно придать несколько иную математическую форму, если перенести \mathbf{k}' в правую часть равенства, а \mathbf{G} - в левую, и возвести обе части в квадрат:

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G} \Rightarrow \frac{1}{2}G^2 = \mathbf{G} \cdot \mathbf{k} = Gk \cos \varphi,$$

где φ - угол между векторами \mathbf{G} и \mathbf{k} . Геометрически полученное условие означает следующее: если отложить вектор \mathbf{k} от начала вектора \mathbf{G} , а вектор \mathbf{k}' - от конца, то концы обоих векторов \mathbf{k} и \mathbf{k}' должны совпадать и лежать в плоскости α , перпендикулярной вектору \mathbf{G} и делящей его пополам. Описанные геометрические соотношения иллюстрирует рисунок 53.

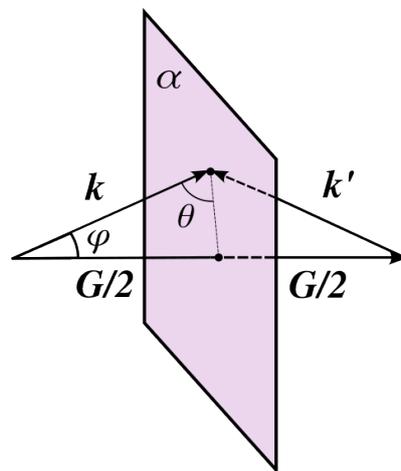


Рис. 53: Геометрическая иллюстрация условия Лауэ

Теперь учтем, что с каждым вектором \mathbf{G} ассоциировано семейство **кристаллических плоскостей**, перпендикулярных ему, причем расстояние d между соседними плоскостями определяется как $d \equiv d_{hkl} = 2\pi/|G_{hkl}|$, где h, k, l - индексы Миллера соответствующего семейства, а $\mathbf{G}_{hkl} = hg_1 + kg_2 + lg_3$. Это позволяет записать условие Лауэ таким образом:

$$k \sin \theta = \frac{1}{2} |G| \Rightarrow 2d_{hkl} \sin \theta = m\lambda,$$

где $\theta = \pi/2 - \varphi$ и мы учли, что, в общем случае, $|G| = m|G_{hkl}|$, $m \in \mathbb{N}$. Очевидно, что в такой форме это условие полностью эквивалентно полученному выше условию Брэгга.

Методы дифракционных исследований

Типичная схема дифракционного эксперимента показана на рисунке 54.

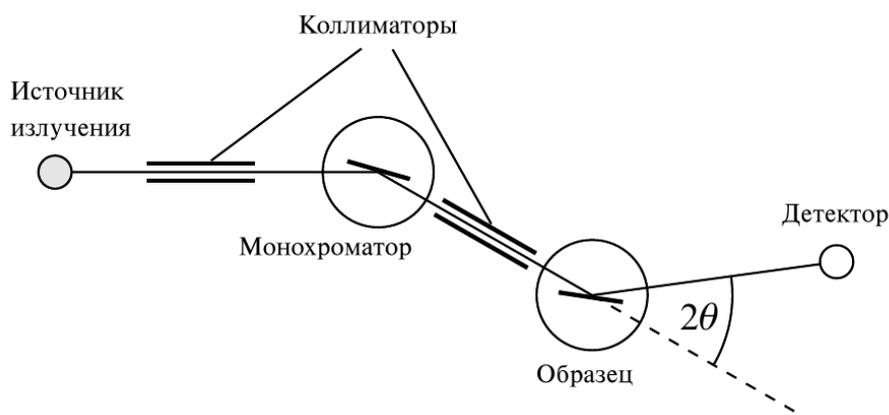


Рис. 54: Схема типичного дифракционного эксперимента

Излучение из того или иного источника формируется в узкий пучок при помощи коллиматоров, спектр его сужается до необходимого уровня при помощи монохроматора, после чего излучение попадает на образец. При этом угол скольжения θ и/или положение детектора отраженного излучения может изменяться. Таким образом получается *дифрактограмма* - зависимость интенсивности отраженного излучения от угла падения при различных длинах волн и ориентациях кристалла относительно оси его вращения в установке.

Для получения дифрактограмм может использоваться излучение различной природы. Наибольшее практическое значение имеют три вида излучения:

- рентгеновское излучение
- электронный пучок
- нейтронный пучок

Как видно из полученных выше условий дифракции Брэгга-Вульфа и Лауэ, ожидать появления информативной дифракционной картины следует тогда, когда

длина волны излучения становится сравнимой с межатомными расстояниями в кристалле.

Из соотношения де Бройля между длиной волны квантовой частицы и ее импульсом мы можем записать следующее:

$$\lambda = \frac{h}{p}.$$

Импульс частиц можно связать с их энергией следующим образом:

$$p = \begin{cases} \frac{\hbar\omega}{c} = \mathcal{E}/c, & \text{рентген (фотоны)} \\ \sqrt{2m\mathcal{E}}, & \text{массивные частицы,} \end{cases}$$

где для массивных частиц мы пользуемся нерелятивистским пределом. Если подставить сюда численные постоянные, то мы получаем следующие удобные для расчетов формулы:

$$\begin{aligned} \lambda[\text{\AA}] &= \frac{12.4}{\mathcal{E}[\text{кэВ}]}, \text{ рентген} \\ \lambda[\text{\AA}] &= \frac{12.247}{(\mathcal{E}[\text{эВ}])^{1/2}}, \text{ электроны.} \\ \lambda[\text{\AA}] &= \frac{0.28}{(\mathcal{E}[\text{эВ}])^{1/2}}, \text{ нейтроны} \end{aligned}$$

Если взять в качестве характерного межатомного расстояния величину в $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ м}$, то для энергий излучения соответствующих типов мы получим такие оценки:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &\sim 10 \text{ keV}, \text{ рентген} \\ \mathcal{E} &\sim 100 \text{ eV}, \text{ электроны} \\ \mathcal{E} &\sim 0.1 \text{ eV}, \text{ нейтроны} \end{aligned}$$

Из этих оценок видно, что необходимые для наблюдения дифракции энергии частиц различной природы существенно различны. Это обуславливает выбор природы пучка для каждого конкретного дифракционного эксперимента. Так, например, нейтроны низкой энергии (*тепловые нейтроны*) оказываются чувствительными к тонким деталям энергетического спектра кристалла, которые невозможно "почувствовать" при помощи высокоэнергетического рентгеновского излучения. Кроме того, нейтроны также чувствительны к магнитной структуре материала. В то же время, электронные пучки имеют очень существенную зависимость проникающей способности от энергии, что позволяет изучать как объемные свойства образцов,

так и их поверхностные характеристики и т.п.

Построение Эвальда. Как показывает рассмотрение выше, если мы направим на кристалл монохроматический пучок с произвольной длиной волны и под произвольным углом, то, с большой вероятностью, мы не выполним условия наблюдения дифракционного максимума и отраженного излучения детектировать не будем. Для ответа на вопрос, под какими углами следует ожидать появления дифракционных максимумов при заданном векторе k падающей волны в кристалле заданной структуры, очень хорошо помогает, так называемое, *построение Эвальда*. Оно заключается в следующем:

- строим обратную решетку кристалла
- выбираем в этой решетке произвольный узел (далее мы будем называть его *опорным*)
- откладываем вектор k таким образом, чтобы его **конец** совпадал с выбранным узлом. Разумеется, что, в общем случае, **начало** отложенного таким образом вектора ни с каким узлом совпадать не будет
- строим сферу (Эвальда) радиуса $k = 2\pi/\lambda$ с центром в **начале** вектора k

Тогда, очевидно, условие Лауэ будет выполнено только для тех векторов k' , которые соединяют центр сферы Эвальда с узлами обратной решетки, лежащими на ее поверхности. Т.е., если сфера Эвальда не пересекает других узлов обратной решетки кроме выбранного при ее построении опорного узла, то никаких дифракционных пиков мы не увидим. Разумеется, что в общем случае именно такая ситуация и будет реализовываться при выборе произвольного вектора k . Иллюстрация описанной выше процедуры приведена на рисунке 55

Если длина волны λ излучения будет мала по сравнению с межатомными расстояниями в кристалле, то многие узлы обратной решетки окажутся не точно на сфере Эвальда, но очень близко от нее. Так как дифракционные пики имеют конечную ширину, а реальный кристалл - конечный размер, то все такие узлы дадут дифракционный отклик. Результирующую картину из большого количества наложенных друг на друга пиков будет сложно проанализировать, поэтому на практике необходимо подбирать длину волны не по принципу "чем меньше, тем лучше", а такой, чтобы она соответствовала характерным межатомным расстояниям в кристалле. В таком случае число узлов вблизи сферы Эвальда невелико и они достаточно

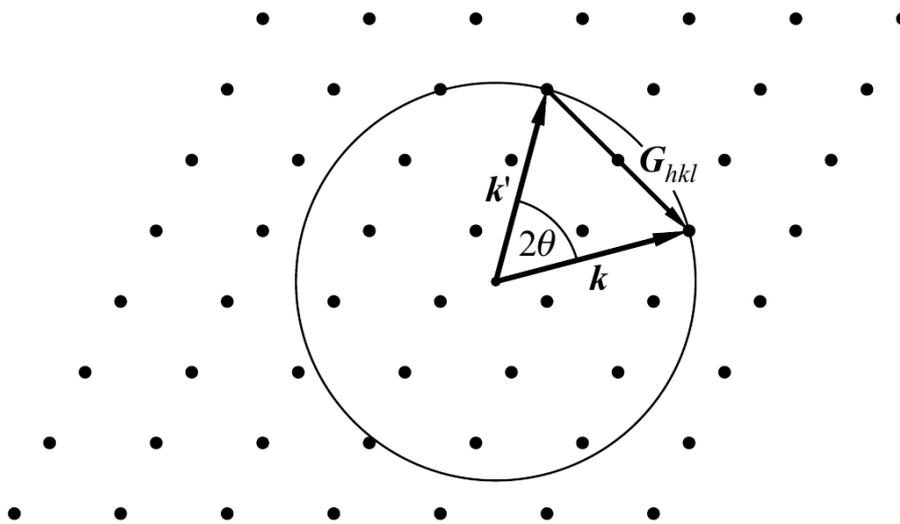


Рис. 55: Построение Эвальда

сильно удалены друг от друга по направлению вектора k' , что облегчает идентификацию отдельных пиков дифракции. Для контролируемого увеличения числа узлов обратной решетки, удовлетворяющих условию Лауэ, применяют различные методы "сканирования" параметров падающего пучка. Наиболее популярные из них описаны ниже.

Метод Лауэ. В данном методе используется фиксированный угол падения исходного пучка, но используется не монохроматический пучок, содержащий длины волн в некотором интервале: $\lambda_{min} < \lambda < \lambda_{max}$. Так как направление векторов k для всех длин волн одинаково по условиям эксперимента, то для каждой длины волны λ в исходном пучке мы можем построить свою сферу Эвальда, взяв в качестве опорного один и тот же узел обратной решетки. При этом получится множество не концентрических сфер, которые касаются друг друга в одной точке (см. рисунок 56). Для каждого из узлов, заключенных в области между сферой наибольшего радиуса $k_{max} = 2\pi/\lambda_{min}$ и сферой наименьшего радиуса $k_{min} = 2\pi/\lambda_{max}$, условие Лауэ непременно выполнится для какой-то из длин волн. Таким образом, полученная таким способом дифрактограмма "соберет" в себя все пики, соответствующие узлам в области между граничными сферами. Главное свойство дифрактограммы, получаемой методом Лауэ заключается в следующем: вращательные элементы симметрии дифракционной картины однозначно соответствуют вращательным элементам симметрии исходной кристаллической структуры. Таким образом может быть установлено количество, расположение и порядок вращательных осей симметрии кристалла.

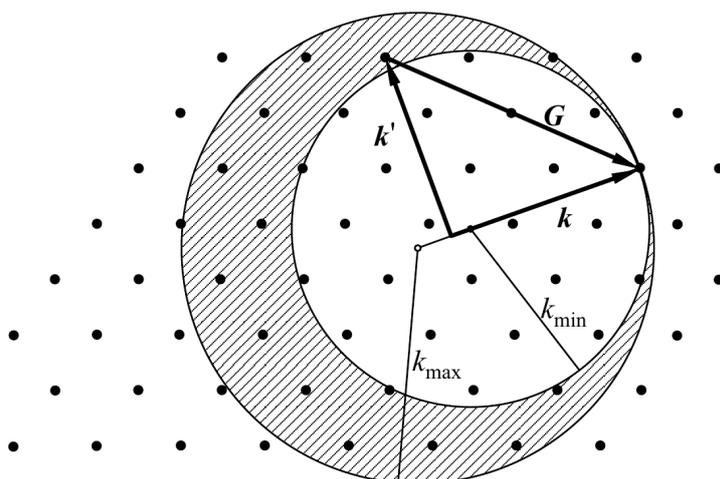


Рис. 56: Построение Эвальда для метода Лауэ

Метод качающегося кристалла. В методе качающегося кристалла длина волны пучка фиксирована, но изменяется (или, как говорят "качается") угол падения пучка на кристалл. С точки зрения построения Эвальда при качании кристалла происходит следующее: сфера Эвальда фиксирована, но обратная решетка вращается относительно опорного узла вокруг оси, направление которой совпадает с направлением реальной оси вращения кристалла. При этом каждый узел обратной решетки движется по окружности своего радиуса и часть узлов непременно пересечет сферу Эвальда по мере вращения (см. рисунок 57). При этом на дифрактограмме получатся серии дискретных пиков, расположенные на параллельных прямых. Расстояние между пиками и между соответствующими прямыми позволяет определить все параметры кристаллической решетки, так что метод качающегося кристалла дает наиболее полную информацию о структуре кристалла.

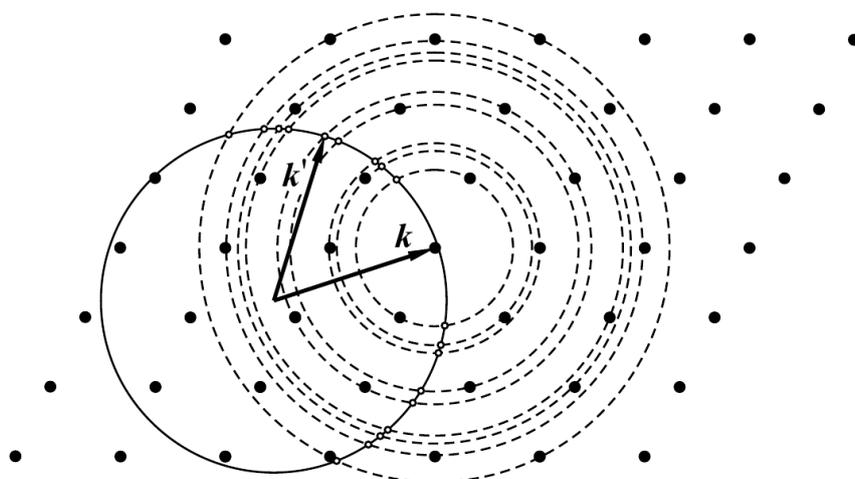


Рис. 57: Построение Эвальда для метода качающегося кристалла

Порошковый метод (метод Дебая-Шеррера). Последним из наиболее широко используемых методов рассмотрим метод порошковой дифракции (метод Дебая-Шеррера). В этом методе в качестве образца выступает не монокристалл, а пресованный порошок, состоящий из большого количества произвольно ориентированных друг относительно друга *кристаллитов*. Интерпретацию дифракционной картины в этом случае можно построить следующим образом. Предположим, что в каком-то из кристаллитов для заданного вектора k условие Лауэ выполнено для какого-то вектора k' и вектора обратной решетки G . Если предполагать, что в образце присутствуют все возможные ориентации кристаллитов, то обязательно найдется кристаллит, для которого условие Лауэ выполнится для вектора G такой же длины, но любого другого направления в пространстве. Иными словами, для поликристалла геометрическое место концов допустимых векторов k' будет лежать на окружности, которая образуется при пересечении сферы Эвальда и сферы с центром в опорном узле обратной решетки и диаметром равным $|G|$ (см. рисунок 58).

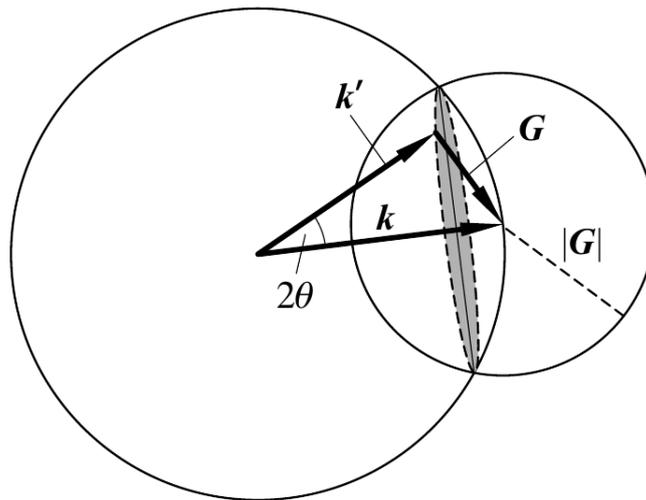


Рис. 58: Построение Эвальда для порошковой дифракции

Сами векторы k' в таком случае лежат на поверхности конуса с осью k и углом между осью и образующей 2θ , где $\sin \theta = \lambda G / (4\pi)$. Таким образом, дифракционная картина будет представлять собой систему концентрических колец, каждое из которых соответствует своему вектору G . Такая картина не позволяет получить полную информацию о структуре кристалла, но из нее можно очень легко определить постоянные решетки, если структура известна заранее.

Рассмотрение выше было сознательно упрощено и опиралось на чисто геометрические соображения. Мы никак не учитывали зависимость амплитуд дифракционных пиков от направления рассеяния, типа атомов, структуры базиса решетки и т.п. Также за скобками оставлен вопрос об определении ширины пиков, влиянии

конечности размера кристалла и т.п. В реальности, при анализе дифрактограмм все указанные факторы необходимо принять во внимание, но их подробное рассмотрение - предмет более специализированных разделов физики конденсированного состояния, которых мы здесь не касаемся.

Источник: [SF1], Ch. 8, p. 241.

19 Литература к курсу "Основы физики конденсированного состояния"

Учебников по теме очень много, перечислены, в основном, учебники "общего" плана, без глубокого уклона в математические детали теории или узкую специализацию.

Общие учебники по физике конденсированного состояния

CLP P. Chaikin, T. Lubensky, *Principles of Condensed matter physics*

(Cambridge University Press, 1995): классический учебник по предмету без явного уклона в какой-то один раздел, есть про жидкости, стекла, жидкие и твердые кристаллы и т.п.

THQ P. Taylor, O. Heinonen, *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*

(Cambridge University Press, 2002): тем рассмотрено не много, но очень ясные физически и зачастую не совсем стандартные объяснения принципиальных вопросов, явный уклон в физику твердого тела

Учебники по физике твердого тела (ФТТ)

Начальный уровень

KB Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*

(М.: Наука, 1978): совсем простой учебник для самого начального ознакомления с предметом, мало математики

AMФ Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела, Т.1-2*

(М.: Мир, 1979): классический фундаментальный курс ФТТ, немного устарел в плане охвата тем, но основы с тех пор не изменились

ЗП Д. Займан, *Принципы теории твердого тела*
(М.: Мир, 1974): примерно на уровне Ашкрофта, но более лаконичный, круг вопросов тоже на уровне 60-70-х годов

SF1-3 J. Solyom, *Fundamentals of the Physics of Solids. Vol.1-3*
(Springer, 2007): более современный энциклопедический курс ФТТ

EP E. Economou, *The Physics of Solids: Essentials and Beyond*
(Springer, Graduate Texts in Physics, 2010): интересный учебник с акцентом на количественный расчет свойств твердых тел, приложения с основами термодинамики, квантовой теории и электродинамики вещества

SBT J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids*
(Oxford University Press, 2001)

Продвинутый уровень

АО А. Абрикосов, *Основы теории металлов*
(М.: Наука, 1987): широкий охват тем, многое рассмотрено методом оценок (не всегда понятно, зато без длинных выкладок)

КТТ Ч. Киттель, *Квантовая теория твердых тел*
(М.:Наука, 1967)

JMT1 William Jones, Norman Henry March, *Theoretical Solid State Physics, Volume 1: Perfect Lattices in Equilibrium*
(Wiley&Sons, 1973)

JMT2 William Jones, Norman Henry March, *Theoretical Solid State Physics, Volume 2: Non-Equilibrium and Disorder*
(Wiley&Sons, 1973)

Экспериментальные методы физики конденсированного состояния

VRA G. Ventura, L. Risegari, *The art of cryogenics*
(Elsevier, 2008)

RET C. Richardson ed. *Experimental Techniques in Condensed Matter Physics at Low Temperatures*
(Key-Westview, Advanced Book Clsssics, 1998)

ELM J. Ekin, *Low temperature measurements*
(Oxford University Press, 2006)

ELP C. Enss, S. Hunklinger *Low-Temperature Physics*
(Springer, 2005): хороший учебник по физике низких температур, есть отдельный раздел про криогенную технику

PMM F. Pobell, *Matter and methods at Low temperatures*
(Springer, 2007): один из наиболее хороших и относительно современных учебников по технике низких температур

Учебники и монографии по смежным темам

EQ E. Economou, *A Short Journey from Quarks to the Universe*
(Springer, 2011): интересные применения метода размерностей к атомным и электромагнитным явлениям

Материаловедение, физика полупроводников

SBM R.E. Smallman, R.J. Bishop, *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering*
(Butterworth-Heinemann, 1999): интересные сведения про реальные материалы с точки зрения инженерии

АВП А. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников*
(М.: Наука, 1978, 2-е издание): хорошо написанный учебник с основами физики твердого тела, но с акцентом на полупроводники

Термодинамика и статистическая физика

ЛЛ5 Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Теоретическая физика. Том 5*
(М.: Наука, Физматлит, 1995): один из лучших учебников статистической физики

КТ1-3 И. Квасников, *Термодинамика и статистическая физика. Том 1-3*
(2-е издание, М.: Едиториал УРСС, 2003): тоже фундаментальный учебник по предмету, методически выверенный, очень много примеров разобранных задач

Квантовая механика

ЛЛЗ Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Теоретическая физика. Том 3*

(М.: Наука, Физматлит, 1989, 4-е изд.): фундаментальный, но не очень современный учебник квантовой механики с энциклопедическим охватом основ

QMB L. Ballentine, *Quantum Mechanics - A Modern Development*

(World Scientific Publishing, 2000): очень концептуально четкий учебник в плане объяснения основ, но без энциклопедического охвата предмета

Теория групп

ZG A.Zee, *Group Theory in a Nutshell for Physicists*

(Princeton University Press, 2016) - очень понятный учебник по основам теории групп. В большей степени ориентирован на теорию поля/физику частиц, но многие базовые вопросы подробно разобраны с примерами

ТПГ Е. Трифонов, М. Петрашень, *Применение теории групп в квантовой механике*

(М.: УРСС, 2002, 4-е изд.) - тоже очень понятный учебник с примерами, но про применение в физике твердого тела мало

ХГ М. Хамермеш, *Теория групп и ее применение к физическим проблемам*

(М.: Мир, 1981) - хороший, хотя и довольно старый, учебник по основам, но без приложений к ФТТ

БПС Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус, *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*

(М.: Наука, 1972) - фундаментальная монография, есть как основы, так и приложения к ФТТ, но написана тяжелым для восприятия языком

ШГ Г. Штрайтвольф, *Теория групп в физике твердого тела*

(М.: Мир, 1971) - более простая и понятная книга о применении теории групп в ФТТ

Это используется здесь:

- [Содержание](#)