

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.А. УЛАНОВ, А.В. ГОЛЕНИЩЕВ-КУТУЗОВ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ,
ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Казань 2015

УДК 621.38

ББК 32.859

У47

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник
Казанского физико-технического института
Казанского научного центра РАН *Р.М. Еремينا*;
кандидат технических наук, доцент Казанского государственного
энергетического университета *А.Н. Борисов*

Уланов В.А., Голенищев-Кутузов А.В.

У47 Электрические и магнитные свойства металлов, полупроводников
и диэлектриков: учеб. пособие / В.А. Уланов, А.В. Голенищев-Кутузов. –
Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2015. – 229 с.

В пособии рассмотрены проблемы физики металлов, полупроводников и диэлектриков, связанные с транспортом заряда и реакцией этих материалов на внешние статические электрические и магнитные поля. Дается краткое описание кристаллических структур твердых тел, дефектов реальных кристаллов, типов связей между атомами и молекулами кристаллов. Рассмотрены классические модели проводимости металлов и полупроводников, а также модели процессов электрической поляризации диэлектриков и магнитной поляризации металлов, полупроводников и диэлектриков. Учитывая тенденции в развитии современной электроники, основное внимание уделено квантовым моделям проводимости (зонной модели). Их рассмотрение предваряется кратким описанием основных принципов квантовой теории и математического аппарата, необходимого для восприятия материала по зонной теории твердого тела.

Пособие предназначено для магистрантов, обучающихся по направлению 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника», изучающих дисциплину «Физика металлов, полупроводников и диэлектриков».

УДК 621.38

ББК 32.859

© Уланов В.А., Голенищев-Кутузов А.В., 2015

© Казанский государственный энергетический университет, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Название дисциплины «Физика металлов, полупроводников и диэлектриков», преподаваемой магистрантам, обучающимся по направлению 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника», практически тождественно названию «Физика твердого тела». Однако акцент, сосредоточенный на словах «металл», «полупроводник» и «диэлектрик», должен свидетельствовать о том, что в программе дисциплины данного предмета основное внимание будет уделено вопросам транспорта зарядов и поляризационным свойствам этих материалов. Учитывая, что указанные свойства непосредственно зависят от кристаллической структуры материалов и от наличия в них дефектов, первые три раздела учебного пособия посвящены краткому описанию различных типов кристаллических структур и способов их описания, а также рассмотрению природы дефектов структуры реальных кристаллов и связей между структурными элементами.

В четвертом разделе пособия представлены два теоретических подхода к описанию электрической проводимости и теплопроводности металлов, имеющих как историческую, так и методическую ценность. Оба подхода связаны с представлением электронов проводимости в металле в виде идеального электронного газа совершенно свободных электронов, запертых в трехмерной потенциальной яме, стенками которой являются поверхности металлического образца. Более ранняя модель, принадлежащая Друде и Лоренцу, опиралась на статистику Больцмана и не учитывала квантовой природы электронов и поэтому оказалась не способной правильно описать экспериментальные факты. Другая модель (модель Зоммерфельда) учитывает квантованность движения электрона, но не рассматривает взаимодействия электронов с периодическим потенциалом решетки.

Необходимость в знании элементарных основ квантовой механики для осмысления современной зонной теории электронного транспорта в твердых телах заставила автора данного пособия включить два дополнительных раздела (пятый и шестой), призванных восполнить этот пробел у будущих читателей. Основам зонной теории посвящен седьмой раздел пособия.

В восьмом и девятом разделах кратко описываются классические подходы к описанию макроскопических эффектов – электрической поляризации диэлектриков и магнитной поляризации кристаллов с произвольным уровнем проводимости. Квантовые модели не рассматриваются из-за ограничений в объеме данного пособия.

Целью освоения материала учебного пособия «Электрические и магнитные свойства металлов, полупроводников и диэлектриков» является изучение электротранспортных, электрических и магнитных свойств кристаллических материалов на базе принципов квантовой механики, что необходимо при поиске и прогнозировании свойств новых материалов для твердотельной электроники и наноэлектроники. Результатом изучения явится формирование навыков проведения экспериментальных исследований в области физики и техники металлов, полупроводников и диэлектриков.

В процессе освоения материала учебного пособия у студентов будут сформированы следующие общекультурные, общепрофессиональные и профессиональные компетенции:

- способность к самостоятельному обучению новым методам исследования, к изменению научного и научно-производственного профиля своей профессиональной деятельности (ОК-2);

- способность использовать результаты освоения фундаментальных и прикладных дисциплин основной образовательной программы магистратуры (ПК-1);

- способность понимать основные проблемы в своей предметной области, выбирать методы и средства их решения (ПК-3);

- способность к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов (ПК-5);

- готовность оформлять, представлять и докладывать результаты выполненной работы (ПК-6);

- способность к организации и проведению экспериментальных исследований с применением современных средств и методов (ПК-19).

ГЛАВА 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В кристаллических твердых веществах существует определенное для данного вещества расположение частиц, сохраняющееся на всем протяжении тела при любых температурах, меньших температуры плавления. Пространственную сетку, в узлах которой расположены частицы твердого тела, называют кристаллической решеткой. С периодическим расположением атомов связана и естественная огранка кристаллов. Анизотропное расположение атомов в кристаллической решетке объясняет анизотропию многих физических свойств твердых тел, широко используемую в технике. Тепловые свойства кристалла вытекают из анализа колебаний его кристаллической решетки. Рассмотрение движения электронов в периодическом потенциале кристаллической решетки объясняет электрические свойства кристаллов. Взаимное расположение парамагнитных атомов в кристаллической решетке определяет магнитные свойства твердых тел. И, наконец, нарушения кристаллической решетки (дефекты) очень сильно влияют на все физические свойства твердых тел.

В данном разделе рассматриваются способы описания кристаллов с использованием понятия кристаллической решетки.

1.1. Определение элементарной ячейки и ее параметров

Многогранник, который можно выделить в кристаллической решетке и при перемещении которого по трем взаимно перпендикулярным направлениям можно получить эту решетку, называют элементарной ячейкой. Таким образом, кристалл можно представить как периодически повторяющиеся в пространстве одинаковые элементарные структурные единицы, элементарные ячейки, каждая из которых состоит из одного или нескольких атомов. Так, у многих металлов, например железа, хрома, меди, серебра, она состоит из одного атома. В тех случаях, когда кристалл состоит из нескольких химических элементов, например, натрия и хлора, элементарная ячейка будет содержать как минимум два атома: натрий и хлор. Широко распространены кристаллы с элементарной ячейкой, состоящей из нескольких сцепленных друг с другом молекулярных групп, например кристаллы льда или же многих магнитных материалов. Существуют кристаллы, например, белковые, элементарная ячейка которых состоит из молекул, содержащих несколько тысяч атомов.

Атомы или молекулы, входящие в элементарную ячейку, называют базисом кристаллической решетки. Закономерности строения элементарной ячейки и состав базиса определяют свойства кристалла (электрические, магнитные, механические и др.).

Вообще говоря, выбор элементарной ячейки одного и того же кристалла можно осуществить несколькими способами (рис. 1.1).

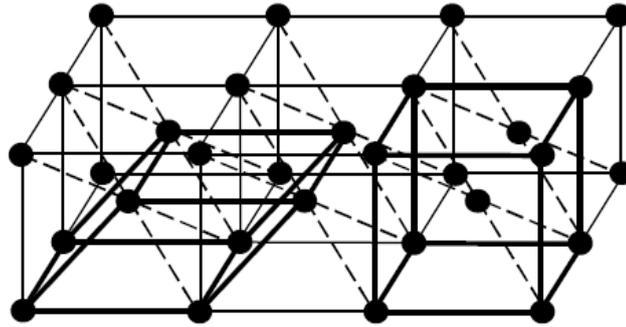


Рис. 1.1. Выбор элементарной ячейки

Однако число способов можно сократить, если придерживаться принятых правил. Например, при выборе следует стремиться к наиболее простой форме ячейки. При этом следует выбирать такую форму, которая будет содержать наибольшее число прямых углов и наименьший объем. Ячейку с наименьшим объемом принято называть примитивной элементарной ячейкой. Однако часто выбирают элементарную ячейку большего объема, но более простой формы, содержащую несколько наборов атомов, формирующих базис элементарной ячейки. На рис. 1.2 изображена кристаллическая решетка α -железа.

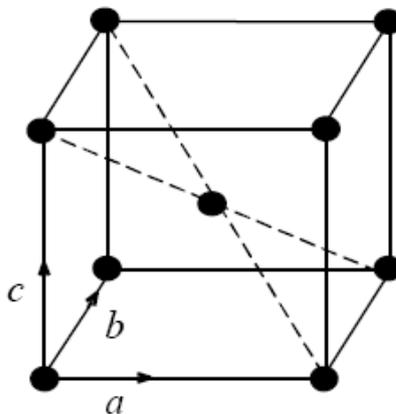


Рис. 1.2. Элементарная ячейка объемно-центрированной кубической решетки

Эту решетку проще всего представить как пространство, заполненное кубиками, в углах и в центре которых расположены атомы железа. Такую очень распространенную решетку принято называть объемно-центрированной кубической (ОЦК). Элементарную ячейку можно выбрать как косоугольный параллелепипед (\bar{b}) с квадратным основанием. Однако за элементарную удобнее выбрать ячейку в 2 раза большего объема, но со всеми прямыми углами (a), она гораздо нагляднее, лучше отражает симметричность в расположении атомов, ее легче анализировать математически.

Выбранную элементарную ячейку характеризуют тремя векторами основных трансляций $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$, совпадающими с ее тремя ребрами, сходящимися в одной точке. Две точки с радиус-векторами \bar{r}' и \bar{r} , связанные соотношением $\bar{r}' = \bar{r} + n_1\bar{a} + n_2\bar{b} + n_3\bar{c}$, где n_1, n_2, n_3 – целые числа, описывают одну и ту же точку базиса, но в разных элементарных ячейках кристалла. В таком случае удобно подробно охарактеризовать расположение атомов базиса в пределах одной элементарной ячейки, а всю структуру кристалла получить трансляцией – «тиражированием» данной ячейки, осуществляя параллельные переносы на векторы $T = n_1\bar{a} + n_2\bar{b} + n_3\bar{c}$, называемые векторами трансляций. Можно сказать, что для полного описания структуры кристалла достаточно задать пространственную решетку, получаемую путем параллельных переносов на все векторы T одной точки, а также базис.

Пространственную решетку обычно характеризуют тремя векторами $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$, задав их длины a, b, c , называемые периодами кристаллической решетки, и углы α, β, γ между ними (см. рис. 1.3); именно эти параметры обязательно содержатся во всех справочниках по структуре веществ.

Базис принято задавать, описав положения всех атомов в одной ячейке набором радиус-векторов $\bar{r}_i = x_i\bar{a} + y_i\bar{b} + z_i\bar{c}$, числа x_i, y_i, z_i задают положения атомов в долях, соответственно, векторов $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$.

Число атомов в базисе удобно подсчитывать, просуммировав все атомы, отсеченные гранями ячейки и оказавшиеся внутри ячейки, складывая также и «половинки», «четвертинки» и «восьмушки» попавших внутрь атомов. В случае ячейки на рис. 1.3 внутрь нее попадает 8 восьмушек «угловых» атомов (у которых только одна восьмая часть принадлежит данной ячейке). Считают, что такой базис состоит из 1 атома с координатами $\{0; 0; 0\}$ (заметим, что в кристаллографии координаты атомов не заключают в круглые скобки, поскольку, как увидим далее, круглыми скобками принято обозначать кристаллические плоскости).

В случае же ОЦК решетки (см. рис. 1.2) внутрь ячейки попадает один центральный и 8 восьмушек «угловых» атомов, т.е. базис состоит из двух атомов: один занимает положение 1 с координатами $\{0; 0; 0\}$, а второй – $\{1/2; 1/2; 1/2\}$.

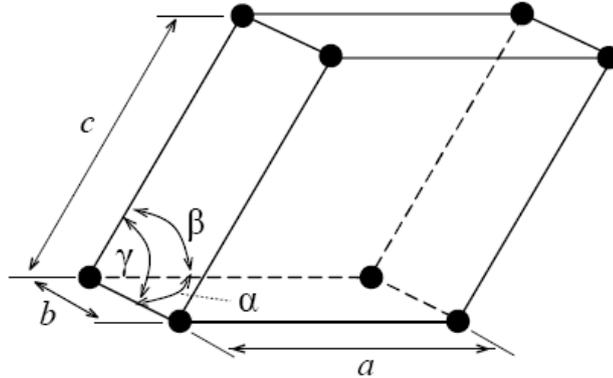


Рис. 1.3. Основные геометрические характеристики простейшей (примитивной) элементарной ячейки

Структура очень многих соединений (например, NaCl, FeCo, CuZn) аналогична рассмотренной: положение 1 занимают атомы одного элемента, а положение 2 – другого (см. рис. 1.2), отличаются они лишь длиной ребра куба, называемой периодом кубической кристаллической решетки. Такую элементарную ячейку называют структурой типа NaCl.

1.2. Элементы симметрии кристаллических решеток

Кристаллические решетки большинства веществ имеют, как правило, несколько элементов симметрии. С таким элементом связана операция симметрии, при выполнении которой пространственная решетка переходит сама в себя. Элементом симметрии часто бывают оси поворота на углы $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$, $2\pi/6$. Эти оси соответственно называются поворотными осями 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядка. Например, решетка, у которой элементарной ячейкой является куб (см. рис. 1.4), имеет много осей вращения, например оси четвертого порядка, третьего порядка, второго порядка. Другими элементами симметрии являются ее плоскость (часто ее называют зеркальной плоскостью) и центр симметрии (часто его называют центром инверсии). На рис. 1.4 изображены следующие элементы симметрии куба: а) 3 плоскости симметрии, перпендикулярные ребрам куба; б) и в) 4 из 6 плоскостей симметрии, перпендикулярные диагонали граней куба; г) 2 из 6 осей симметрии 2-го порядка, параллельные диагоналям граней куба, проходящие через середины

противоположных ребер; δ) 3 оси симметрии 4-го порядка, перпендикулярные граням куба и проходящие через их центры; e) 4 оси симметрии 3-го порядка, параллельные диагоналям куба, проходящие через его вершины.

Таким образом, кубическая решетка (рис. 1.4) имеет три плоскости симметрии, параллельные граням (a), шесть диагональных плоскостей симметрии, перпендикулярных диагоналям граней ($b, в$), шесть осей 2-го порядка ($г$), три оси 4-го порядка (δ), четыре оси 3-го порядка (e) и центр симметрии в центре куба. Существует строгая математическая теория групп, которая описывает в частности допустимые наборы операций симметрии кристаллической решетки.

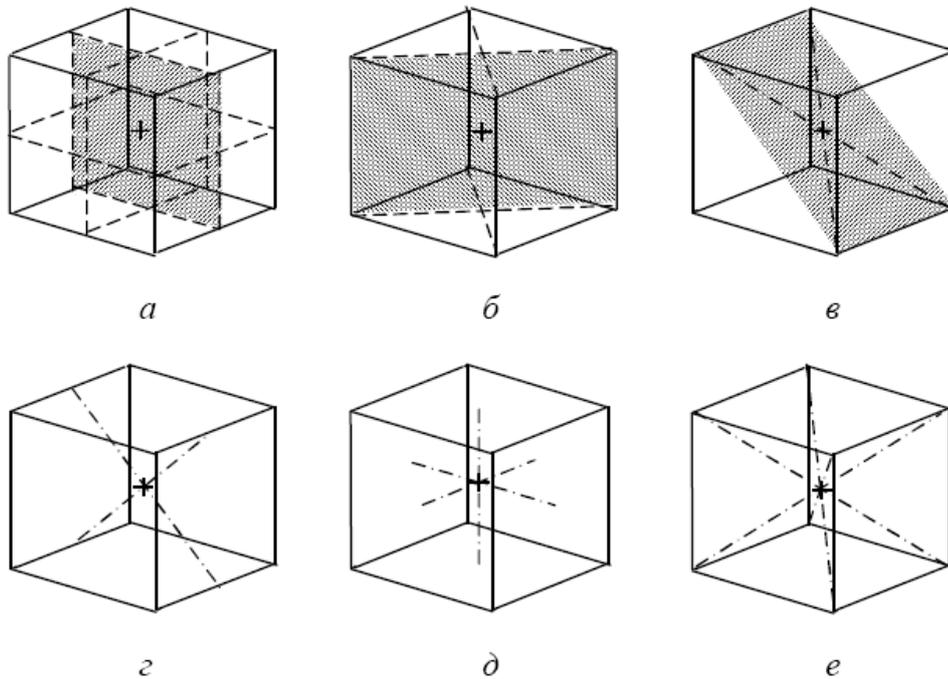


Рис. 1.4. Некоторые элементы симметрии куба:
 a – три плоскости симметрии, параллельные граням; $b, в$ – диагональные плоскости симметрии, перпендикулярные диагоналям граней; $г$ – оси 2-го порядка;
 δ – оси 4-го порядка; e – оси 3-го порядка

1.3. Типы кристаллических решеток

С помощью теории групп было показано, что все многообразие кристаллов может быть описано с помощью 14 типов кристаллических решеток (решеток Браве). Их принято группировать в семь систем (сингоний), различающихся видом элементарной ячейки: триклинную, моноклинную, ромбическую, тетрагональную, тригональную, гексагональную и кубическую.

Элементарная ячейка той или иной сингонии имеет свои соотношения между величинами a, b, c и α, β, γ . Элементарные ячейки некоторых из указанных систем имеют разновидности: примитивная – P , объемно-центрированная (ОЦ) – I , гранецентрированная (ГЦ) – F и с одной парой центрированных противоположных граней – C .

Каждая из сингоний отличается от другой в следующем:

1. В триклинной сингонии как все углы не равны друг другу, так и все длины сторон не равны друг другу ($a \neq b \neq c$ и $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$). Элементарная ячейка (см. рис. 1.3) имеет центр симметрии в центре элементарной ячейки.

2. В моноклинной сингонии ячейка имеет форму прямой призмы с ребрами разной длины ($a \neq b \neq c$ и $\alpha \neq \beta = \gamma = 90^\circ$). Ячейка может быть с центрированными основаниями прямой призмы C и примитивной P (рис. 1.5) У такой решетки элементами симметрии будут плоскость симметрии, параллельная основанию прямой призмы, центр симметрии в центре объема ячейки и ось вращения 2-го порядка, проходящая через середины оснований.

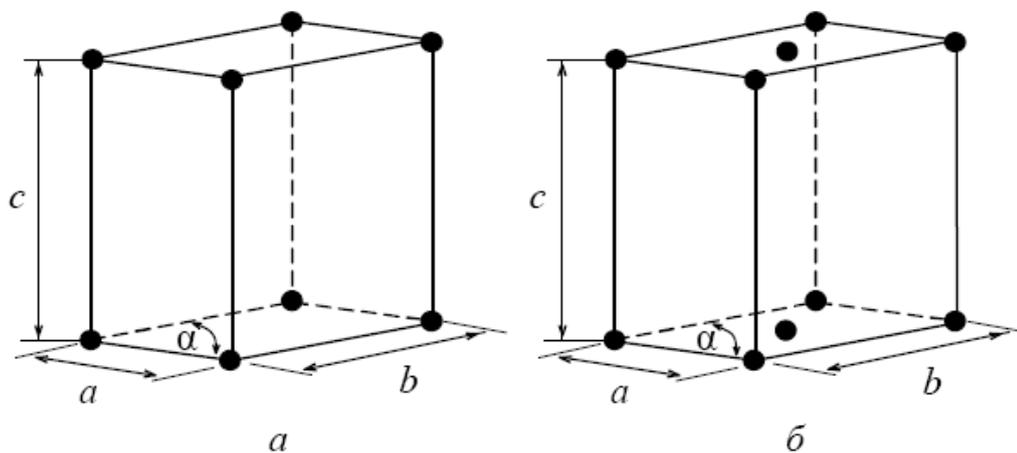


Рис. 1.5. Элементарные ячейки моноклинной сингонии:
 a – примитивная, b – с парой центрированных противоположных граней

3. В ромбической сингонии ячейка имеет форму прямоугольного параллелепипеда с ребрами разной длины ($a \neq b \neq c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Ячейка имеет все 4 разновидности: P, I, F, C . У такой решетки еще больше элементов симметрии: три плоскости симметрии, параллельные граням, и три оси вращения 2-го порядка, проходящие через середины противоположных одинаковых граней (см. рис. 1.6).

4. В тетрагональной сингонии ячейка имеет форму прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием. Ячейка может быть примитивной P и ОЦ I . По сравнению с предыдущей решеткой у нее появляется ось вращения 4-го порядка и несколько плоскостей симметрии.

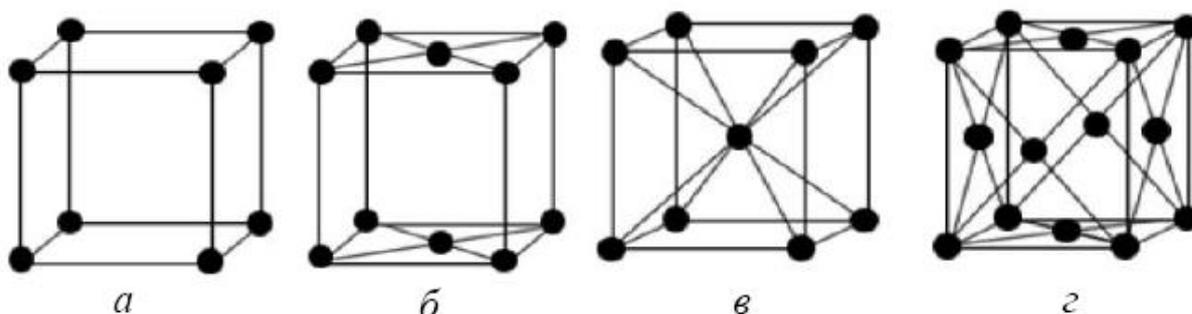


Рис 1.6. Элементарные ячейки ромбической сингонии:
 a – примитивная, $б$ – с парой центрированных противоположных граней,
 $в$ – объемно-центрированная, $г$ – гранецентрированная

5. В тригональной системе ячейку принято выбирать в виде ромбоэдра, все грани которого – одинаковые ромбы с углом при вершине, не равным 90° .

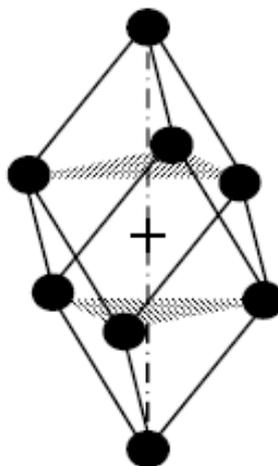


Рис 1.7. Элементарная ячейка тригональной сингонии

6. В кубической сингонии ячейка имеет форму куба (см. рис. 1.5). Элементарные ячейки этой сингонии могут быть представлены просто кубом с центрированными гранями куба (ГЦК – гранецентрированный куб) или центром (ОЦК – объемноцентрированный куб). Это самая симметричная решетка, элементы симметрии которой мы рассматривали выше (см. рис. 1.8).

7. В гексагональной системе ячейка имеет форму прямой призмы с ромбом в основании, причем угол в ромбе равен 60° . Часто рассматривают утроенную ячейку (см. рис. 1.9), имеющую вид правильной шестигранной призмы с осью симметрии 6-го порядка (отсюда и ее название).

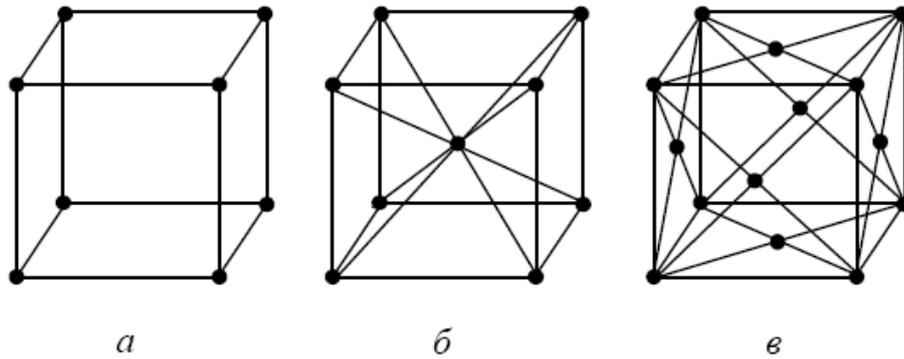


Рис. 1.8. Решетки кубической группы: a – простая; b – объемно-центрированная, v – гранецентрированная

Все другие «типы» решеток, которые, казалось бы, должны были реализоваться (например, изображенная на рис. 1.1 решетка \bar{b} с квадратом в основании), могут быть сведены выбором векторов $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ к одному из указанных выше типов.

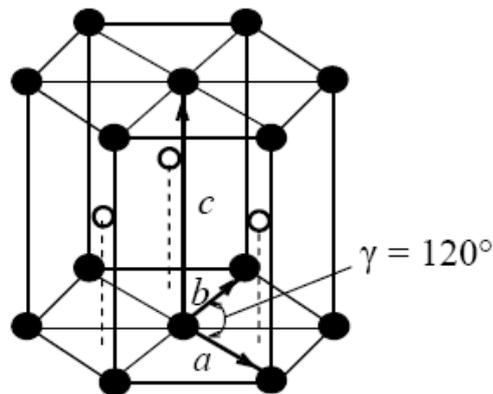


Рис. 1.9. Элементарные ячейки гексагональной решетки

Симметрия решетки определяет анизотропию (различные значения по разным направлениям) физических свойств. Анизотропия некоторых физических свойств может быть предсказана по виду элементарной ячейки. Например, для ромбической, моноклинной и триклинной решеток, обладающих сравнительно малым числом элементов симметрии, наблюдается анизотропия многих характеристик. Среди них анизотропия

относительной электрической проницаемости, коэффициента теплопроводности и т.д. В случае симметричной кубической решетки эти величины могут превратиться в скалярные. В случае тетрагональной или гексагональной решетки свойства кристалла могут оказаться одинаковыми в плоскости, перпендикулярной ребру c . Достаточно подробно связь симметрии кристаллической решетки с симметричностью тензоров, описывающих различные физические свойства, рассматривается в литературе по кристаллографии, например [4].

Ячейка Вигнера – Зейтца

Существует способ выбора элементарной ячейки, называемой ячейкой Вигнера – Зейтца. Она обычно используется для анализа движения частиц в кристалле. Для выбора ячейки выделяют область пространства, «более приближенную» к данному узлу кристаллической решетки, чем к другим. Для этого соединяют выбранный узел с одним из ближайших (или иногда также и следующими за ближайшими) его соседей отрезком, находят его середину и через нее проводят перпендикулярную данному отрезку плоскость, делящую пространство на два полупространства. Выделяют полупространство, содержащее выбранный узел. Такую операцию повторяют со всеми соседями выбранного узла. Пересечение всех выделенных полупространств и даст ячейку Вигнера – Зейтца.

Можно легко показать, например, что в случае примитивных кубической, тетрагональной и ромбической решеток ячейка Вигнера – Зейтца по форме и размерам совпадает с элементарной ячейкой, а ее центр совпадает с узлом решетки. В случае ОЦК и ГЦК решеток ячейка Вигнера – Зейтца имеет более сложную форму.

1.4. Индексы направлений и плоскостей

Направление в кристаллической решетке задают координатами их направляющего вектора, заданного посредством базисных векторов $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$. При этом целочисленные величины этих базисных векторов обычно заключают в квадратные скобки. Знак минуса (в случае отрицательности координаты) изображают в виде горизонтальной черты над соответствующим числом. В случае кристалла кубической системы направление $[100]$ расположено параллельно ребру куба (представляющего элементарную ячейку), направление $[111]$ – параллельно пространственной диагонали куба, а направления $[\bar{1}10]$ и $[110]$ – диагоналям его нижнего основания. Некоторые направления в силу симметричности решетки,

например кубической, физически равноценны (например $[110]$, $[101]$, $[011]$, $[\bar{1}10]$). Для указания на все семейство таких направлений используют треугольные скобки $\langle 110 \rangle$.

При описании структуры кристалла приходится ссылаться на плоскости, проходящие через узлы кристаллической решетки. Такие плоскости называются кристаллографическими. Именно кристаллографические плоскости, на которых расположено большое количество узлов кристаллической решетки, важны как для предсказания огранки кристалла, так и при рассмотрении движения частиц в нем.

Положение плоскости определяется заданием трех отрезков A , B , C , которые она отсекает на осях решетки (см. рис. 1.10). Уравнение такой плоскости имеет вид:

$$\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C} = 1, \quad (1.1)$$

где x , y , z – координаты точки, лежащей в этой плоскости. Если плоскость проходит через узлы решетки, а только такая плоскость представляет интерес, то координаты любого узла, лежащего в этой плоскости, будут равны индексам этого узла:

$$x = m, \quad y = n, \quad z = p.$$

Поэтому уравнение плоскости переписывается следующим образом:

$$m \frac{1}{A} + n \frac{1}{B} + p \frac{1}{C} = 1. \quad (1.2)$$

Так как m , n , p – целые числа, то равенство (1.2) возможно лишь при условии, что $1/A$, $1/B$, $1/C$ – рациональные числа, отношение которых можно заменить отношением трех целых чисел h , k , l :

$$\frac{1}{A} : \frac{1}{B} : \frac{1}{C} = h : k : l. \quad (1.3)$$

Эти числа и являются индексами плоскости. Они называются индексами Миллера и заключаются в простые скобки (hkl). Индексы плоскости находятся следующим образом. Выражают отрезки A , B , C , которые отсекают плоскость на осях решетки, в единицах длины базисных векторов \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} . Затем записывают величины, обратные длинам

этих отрезков: $1/A$, $1/B$, $1/C$. Полученные дроби $1/A$, $1/B$, $1/C$ приводят к общему знаменателю. Пусть таковым будет число D . Тогда подставным множителем для первой дроби будет D/A , для второй – D/B , для третьей – D/C . Целые числа D/A , D/B , D/C и представляют собой индексы плоскости h, k, l :

$$h = \frac{D}{A}, \quad k = \frac{D}{B}, \quad l = \frac{D}{C}. \quad (1.4)$$

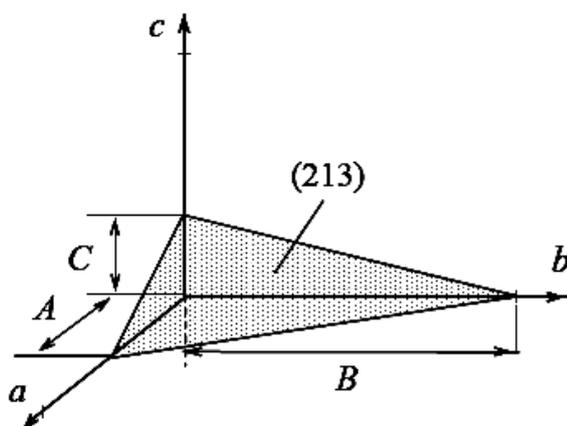


Рис. 1.10. Определение индексов Миллера для кристаллографической плоскости

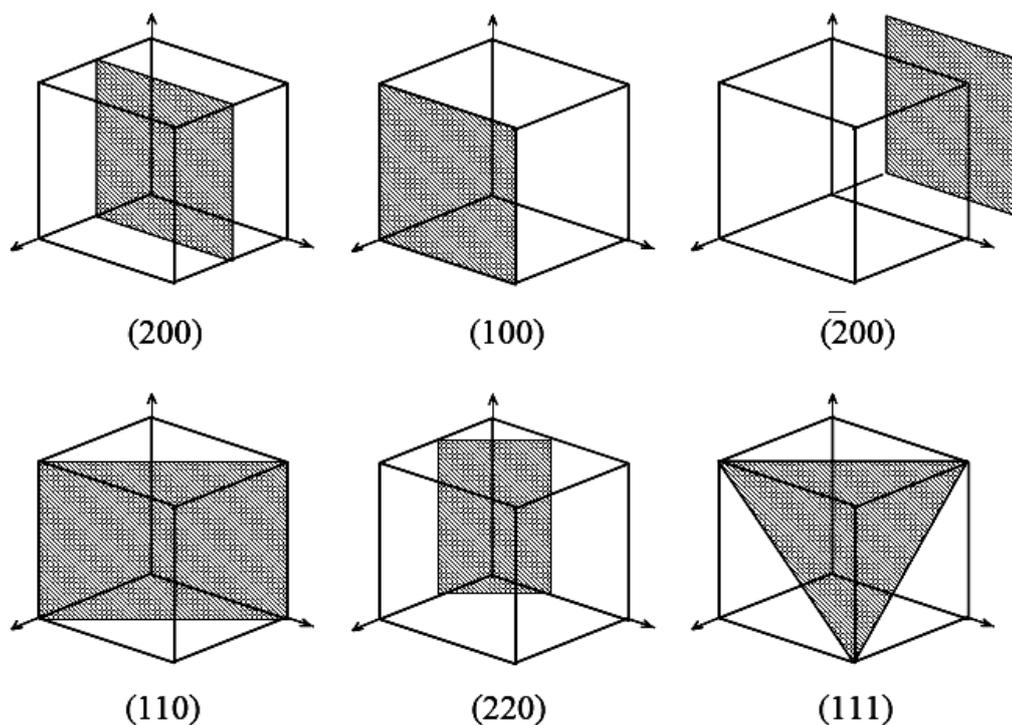


Рис. 1.11. Некоторые кристаллографические плоскости кубической решетки

В случае, когда плоскость совпадает с одной из базисных плоскостей, в выражениях (1.4) должно появиться деление на ноль. В таких случаях соответствующий индекс берется равным единице, а остальные – равными нулю. Если плоскость параллельна какому-либо базисному вектору, то мы получаем деление на бесконечность, поэтому соответствующий индекс оказывается равным нулю. На рис. 1.11 представлены примеры плоскостей такого типа.

Отметим здесь, что в кристаллах с кубической ячейкой индексы Миллера плоскости совпадают с координатами направления вектора нормали к ней, в случае других ячеек это, как правило, не так.

1.5. Монокристаллические и поликристаллические твердые тела

В специальных условиях твердое тело может вырасти в виде одиночного кристалла – монокристалла. Однако гораздо чаще в расплаве возникает одновременно большое число центров кристаллизации, дающее начало росту большого числа отдельных кристалликов. Разрастаясь, они постепенно сближаются друг с другом, срастаются и образуют цельный конгломерат – поликристалл. Сросшиеся кристаллиты (зерна) имеют обычно форму неправильных полиэдров, внешняя огранка которых совершенно не отражает их правильного внутреннего строения. Так как распределение и ориентация центров кристаллизации в охлаждаемом расплаве совершенно случайны, то и ориентация сросшихся зерен друг относительно друга оказывается также случайной. Поэтому поликристалл не проявляет заметной зависимости свойств от направления – он изотропен.

Кроме того, различие в ориентации срастающихся зерен приводит к возникновению межкристаллитных границ, оказывающих сильное влияние на формирование механических свойств поликристаллического агрегата. Даже в предельно чистом металле, практически не содержащем примесей, кристаллическая решетка в межкристаллитных прослойках искажена. Искажение не предусматривается одним слоем граничных атомов, а простирается на несколько глубинных слоев, с которыми граничные атомы взаимодействуют. Чем больше степень дезориентации граничных зерен, тем шире переходная зона и тем сильнее она искажена.

Искажение кристаллической решетки в межкристаллитных прослойках является причиной локализации в ней избыточного количества свободной энергии. Это подтверждается рядом опытов. Так, Чалмерсом установлено, что для очень чистого олова границы зерен начинают плавиться при несколько более низкой температуре, чем сами зерна.

Скорость диффузии по границам зерен больше, чем в объеме. Зарождение новых зерен при рекристаллизации начинается, как правило, на границах старых или в местах, где протекла наиболее интенсивная пластическая деформация, приведшая к нарушению кристаллической решетки. Если металл содержит примеси, то при кристаллизации эти примеси выделяются обычно по границам зерен, что приводит к возникновению межкристаллитных прослоек, по своему составу и свойствам резко отличающихся от самих зерен.

Вопросы для самопроверки

1. Как определяется элементарная ячейка для кристалла с той или иной кристаллической структурой?
2. Как осуществляется выбор элементарной ячейки?
3. Как выглядит элементарная ячейка объемно-центрированной кубической решетки?
4. Какие вектора называются базисными векторами решетки?
5. Как определяется ось симметрии n -го порядка?
6. Какая точка может выступать в виде центра симметрии элементарной ячейки?
7. Как определяется плоскость симметрии?
8. Чем отличаются понятия «точечная симметрия» и «пространственная симметрия»?
9. Какие дополнительные элементы требуются для описания пространственной симметрии кристаллических структур?
10. Какими элементами симметрии обладает параллелепипед?
11. Сколько элементов симметрии имеется у куба и октаэдра?
12. Перечислите геометрические характеристики примитивной элементарной ячейки.
13. Как определить число атомов, принадлежащих данной элементарной ячейке?
14. Перечислите названия сингоний существующих в природе кристаллических структур.
15. Какие соотношения реализуются между геометрическими характеристиками элементарной ячейки каждой из семи кристаллографических сингоний?
16. Нарисуйте элементарные ячейки кристаллов ромбической сингонии.

17. Нарисуйте элементарные ячейки кристаллов гексагональной сингонии.

18. Нарисуйте элементарные ячейки кристаллов кубической сингонии.

19. Как определяется ячейка Вигнера – Зейтца?

20. Какая из упаковок атомов является самой плотной упаковкой?

21. Почему самая плотная упаковка реализуется в основном для металлов?

22. Какие плоскости называются кристаллографическими?

23. Как определяются индексы Миллера для кристаллографических плоскостей?

24. Как пишутся индексы главных кристаллографических плоскостей главных осей кристаллической структуры?

25. По какой причине твердое тело кристаллизуется в виде поликристаллического слитка?

ГЛАВА 2. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Кристаллы, атомы в которых расположены строго периодически, называют идеальными. Все реальные кристаллы обязательно содержат отклонения от идеальной структуры, такие отклонения принято называть дефектами структуры. Их разделяют на динамические и статические. К динамическим дефектам относят искажения кристаллической решетки, вызванные тепловыми колебаниями или же колебаниями атомов в поле проходящей через кристалл электромагнитной волны. Эти дефекты подробно рассмотрены в гл. 3 и 5, они связаны со смещениями атомов относительно их равновесных положений, они существуют даже в идеальных кристаллах. Статические дефекты, рассматриваемые в этой главе, связаны с нарушениями в расположении атомов в кристаллической решетке, например один атом в узле решетки отсутствует либо замещен другим или же атомы перегруппировались и сформировали внутри кристалла более крупный дефект.

Статические дефекты принято разделять на 4 группы, различающиеся их «формой». К первой группе относят точечные дефекты, например отсутствие атома в узле решетки или присутствие атома между узлами. Вторую группу представляют линейные дефекты, в которых сильные отклонения от периодичности наблюдаются вдоль какой-либо линии (их называют дислокациями). Третья группа – поверхностные дефекты, например, границы кристалла и зерен поликристалла. Последняя группа дефектов – объемные дефекты, например, поры, микротрещины или малые включения другой фазы.

Многие физические свойства кристаллов зависят от дефектов в зависимости от их вида. Например, прочность и пластичность материала сильнее всего зависят от линейных, поверхностных и объемных дефектов. Электросопротивление в основном зависит от точечных дефектов. Коэффициент диффузии, теплопроводность, окраска кристаллов также сильно зависят от наличия дефектов.

2.1. Точечные дефекты

Точечные дефекты – самые мелкие искажения, обычно связаны с «ненормальной» ситуацией вокруг одного атома (отсутствием одного атома, замещением одного атома другим или же появлением «лишнего» атома). Рассмотрим различные точечные дефекты, схематически изображенные на рис. 2.1.

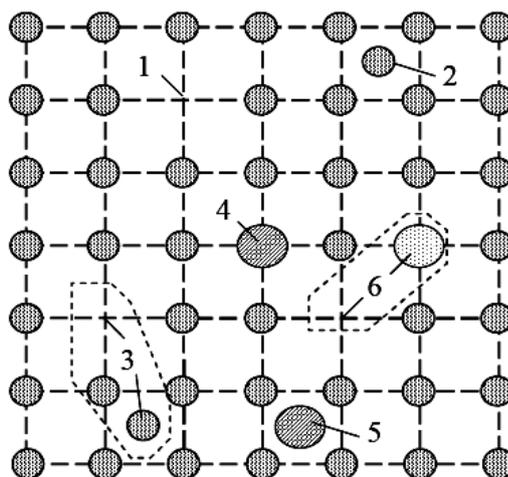


Рис. 2.1. Типы точечных дефектов: 1 – вакансия; 2 – междузельный атом; 3 – дефект по Френкелю; 4 – примесный атом замещения; 5 – примесный атом внедрения; 6 – атом замещения большей валентности

Дефект типа «вакансия»

Атом может отсутствовать в некотором узле кристаллической решетки. Такое пустое место называют вакансией, и на рис. 2.1 такой дефект отмечен номером 1. Часто вакансия появляется при кристаллизации – случайно один узел оказывается пустым, и если следующий слой атомов закрывает подход атомов из раствора или расплава к пустому узлу-вакансии, то узел может оказаться пустым. Вакансию часто называют дефектом по Шоттки.

Междоузельный атом

Атом может разместиться не в узле кристаллической решетки, а в промежутке между атомами – междоузлии. Такой дефект называют междоузельным атомом, и на рис. 2.1 такой дефект отмечен номером 2. Появляется междоузельный атом, как и вакансия, часто при кристаллизации – случайно один из атомов в результате теплового движения попадет в промежуток между соседними атомами, и если его место займет какой-либо другой атом, то междоузельный атом так и останется в новом ненормальном положении.

Дефект по Френкелю

Часто вакансия и междоузельный атом возникают парами. В этом случае один из атомов перескакивает из узлового положения в соседнее междоузлие. Причиной такого перескока может быть тепловое движение при сравнительно высоких температурах, порядка температуры плавления, или выбивание атома быстро движущейся частицей (радиационный дефект). Такая пара дефектов называется дефектом по Френкелю, и на рис. 2.1 он отмечен номером 3.

Атом примеси

Один из атомов может быть замещен атомом примеси, при этом также получается дефект, называемый примесным атомом замещения. На рис. 2.1 данный дефект отмечен номером 4.

Примесный атом может разместиться и в междоузлии, как бы внедрившись в него. Такой дефект называется примесным атомом внедрения, и на рис. 2.1 он отмечен номером 5. Дефект этого типа часто появляется в случае, когда атом примеси значительно меньше атомов кристалла и в решетке кристалла имеются междоузлия достаточного размера. Часто примесями внедрения оказываются атомы водорода, бора, углерода. Если атом примеси превосходит по размерам атомы кристалла, то, как правило, он их замещает.

Часто атомы примеси, отличающиеся валентностью от атомов кристалла, обуславливают появление вакансий, как это происходит в кристаллах КСl при добавлении к нему Са, так, что кристалл в целом остается нейтральным. В таком случае атом двухвалентного кальция занимает место одного атома калия, а место, где должен был бы находиться атом калия, оказывается пустым. На рис. 2.1 этот вид дефектов отмечен цифрой 6.

Энергия точечного дефекта и вероятность его образования

С точечным дефектом связана энергия образования дефекта E_V . В случае вакансии E_V есть энергия, необходимая для удаления атома на поверхность кристалла. В случае внедренного атома под E_V понимают энергию, необходимую для перемещения атома с поверхности кристалла в междоузлие. Как правило, она составляет примерно 1 эВ. Вероятность образования точечного дефекта вычисляется по формуле Больцмана:

$$P = N_d / N_{at} = \exp(-E_V / kT). \quad (2.1)$$

Вероятность P , вычисленная по этой формуле при $E_V = 1$ эВ и $T = 1000$ К, окажется равной

$$P = N_d / N_{at} = \exp(-12) \approx 10^{-5}.$$

При более низких температурах плотность дефектов убывает экспоненциально и оказывается очень малой величиной при температурах ниже комнатной. Однако и при низких температурах плотность дефектов

может оказаться высокой, если кристалл, нагретый до высокой температуры, быстро охладить (закалить). Тогда данная плотность будет соответствовать высокой температуре.

В случае дефекта по Френкелю, для образования пары дефектов (вакансии и междоузельного атома) потребуется энергия E_{Fr} , численно равная энергии, необходимой для удаления атома на поверхность кристалла, а затем для перемещения атома с поверхности кристалла в междоузлие. Можно показать, что число таких дефектов вычисляется по формуле:

$$N_{Fr} = (N_A N_M) \sqrt{N_A N_M} \cdot \exp(-E_{Fr} / 2kT), \quad (2.2)$$

где N_A и N_M определяют, соответственно, число узлов и междоузлий в кристалле.

С повышением температуры равновесное количество дефектов возрастает, и на их образование требуется дополнительная энергия. Поэтому в некоторых кристаллах вблизи температуры плавления, когда при нагреве намного увеличивается число дефектов, наблюдается эффект увеличения теплоемкости, сопоставимый с типичными значениями молярной теплоемкости, связанной с колебаниями кристаллической решетки (см. рис. 2.2).

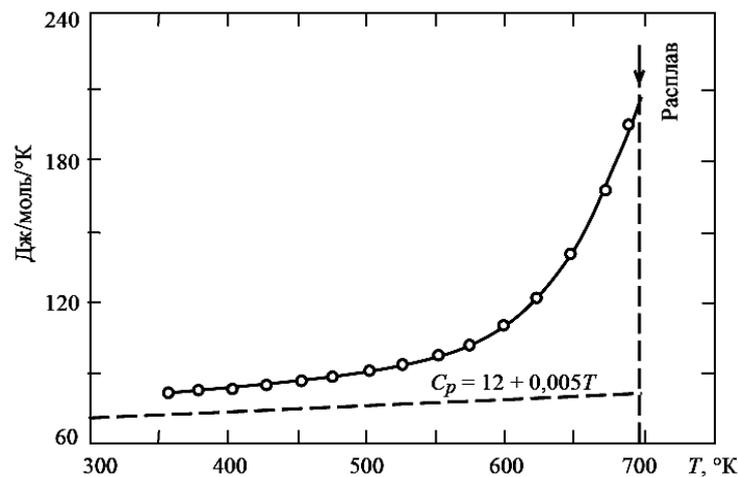


Рис. 2.2. Вклад в теплоемкость, связанный с образованием точечных дефектов вблизи температуры плавления

Влияние точечных дефектов на диффузию

Точечные дефекты оказывают наиболее значительное влияние на скорость диффузии в кристаллах и на электропроводность в диэлектрических кристаллах. Остановимся, прежде всего, на возможных механизмах диффузии в кристаллах.

Атомы в кристаллах могут перескакивать из одного положения в другое. Возможные варианты таких перескоков изображены на рис. 2.3. Например, два или четыре атома могут поменяться местами, что показано на рис. 2.3 стрелками и номерами 1 и 2. Однако атому гораздо легче перескакивать в вакансию (см. на рис. 2.3, номер 3). Также сравнительно легко перескакивать междуузельному атому, особенно если он небольшого размера (см. рис. 2.3, номер 4). Поэтому основными механизмами диффузии в твердых телах считают вакансионный, связанный с перегруппировками атомов вблизи вакансий (см. рис. 2.3, номер 3) и междуузельный, связанный с перемещениями, как правило, сравнительно мелких атомов по междуузлиям (см. рис. 2.3, номер 4).

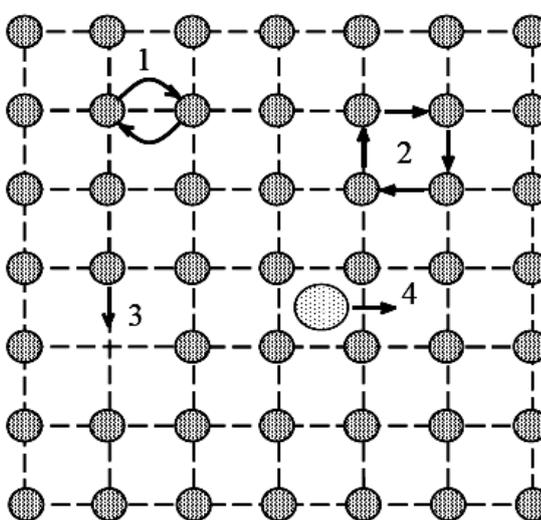


Рис. 2.3. Наиболее распространенные механизмы диффузии атомов в кристаллах: 1 – обмен местами двух соседних атомов; 2 – обмен местами нескольких соседних атомов; 3 – перескок атома в вакансию; 4 – перескоки междуузельных атомов в соседние междуузлия

Во всех случаях диффузии атомы должны преодолевать потенциальный барьер, происхождение которого связано, главным образом, с квантовыми силами отталкивания, сильно увеличивающимися при сближении атомов. Рассмотрим наиболее простой для анализа случай перескакивания междуузельного атома в соседнее междуузлие. На рис. 2.4 схематически изображена зависимость энергии междуузельного атома от координаты x . Энергия, необходимая для такого перескока, называется энергией активации E_a . Она обычно значительно больше средней энергии теплового движения ($\approx kT$). Вероятность такого события очень мала и задается формулой Больцмана:

$$P = P_0 \exp(-E_a / kT). \quad (2.3)$$

Поэтому атомы в кристаллах в течение длительного времени испытывают колебания около положения равновесия с некоторой частотой ν , и только очень редко, когда случайно энергия тепловых колебаний превысит энергию активации, могут перепрыгнуть на новое место. Можно приблизительно оценить частоту f таких перескоков, как:

$$f = \nu P. \quad (2.4)$$

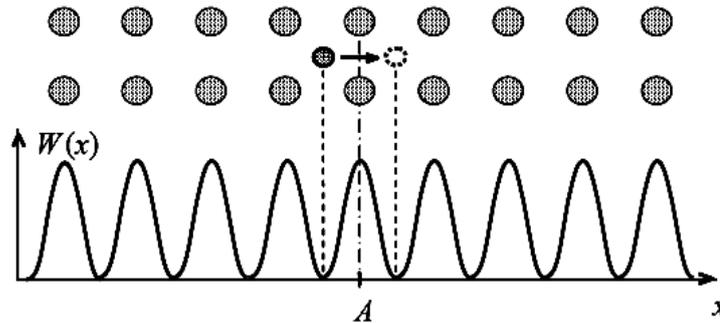


Рис. 2.4. Зависимость энергии междузельного атома от координаты x . Энергия атома минимальна в междузельях и максимальна в положениях A

Таким образом, атом в твердых телах перемещается редкими прыжками на расстояние a и частотой f , как это схематически показано на рис. 2.5.

С помощью такой модели движения атомов рассчитаем коэффициент диффузии междузельных атомов в случае простой кубической решетки с параметром a . Пусть частота перескоков из данного междузелья в соседнее равна f .

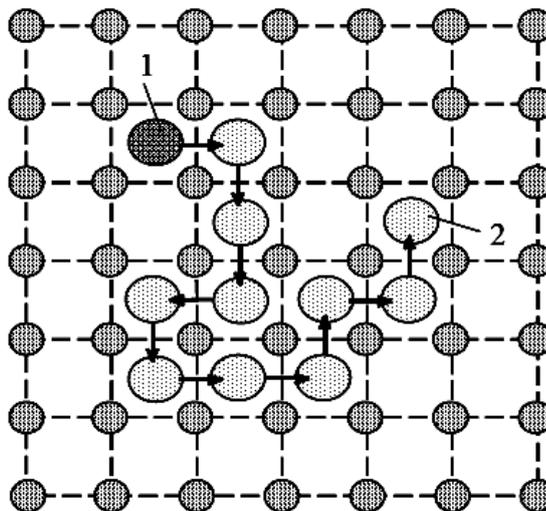


Рис. 2.5. Схематическое изображение процесса диффузии междузельных атомов в примитивной кубической решетке

Согласно закону диффузии Фика, связывающий поток числа атомов dN/dt через площадку S и градиент концентрации dC/dx :

$$dN/dt = -DS(dC/dx). \quad (2.5)$$

Параметр D называется коэффициентом диффузии. Он зависит от типа диффундирующего атома и вещества, в котором происходит диффузия заданных атомов. Рассмотрим в кристалле направление $[100]$ и перпендикулярную ему плоскость S , проходящую через узлы решетки (отмечены кружочками на рис. 2.6, *a*).

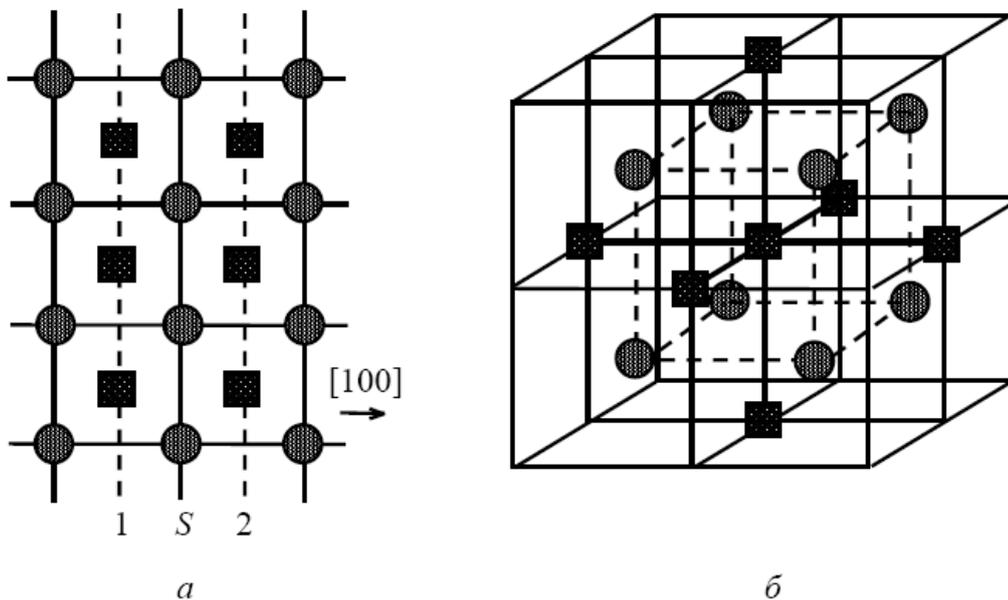


Рис. 2.6. Расположение узлов и междуузлий: *a* – в кубической примитивной решетке; *б* – ближайших к заданному в этой же решетке

Также рассмотрим две параллельные соседние плоскости 1 и 2, проходящие соответственно слева и справа через ближайшие к выбранной плоскости междуузлия (обозначены квадратиками). Расстояние между плоскостями 1 и 2, равное расстоянию между междуузлиями, равно также параметру решетки и «длине перескока» a . Пусть на участке площади S плоскости 1 находится N_1 междуузельных атомов, а на таком же по площади участке плоскости 2 – N_2 междуузельных атомов (см. рис. 2.6, *a*).

Можно рассчитать входящие в закон диффузии концентрации C_1 и C_2 междуузельных атомов в точке с координатой x и $x + \Delta x$. Очевидно:

$$\begin{aligned} C_1 &= N_1/\Delta V = N_1/(Sa), \\ C_2 &= N_2/\Delta V = N_2/(Sa). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Вычислим число атомов ΔN_1 , пересекших за Δt плоскость S слева направо. Каждый атом первой плоскости может перепрыгнуть в одно из шести ближайших мест (см. рис. 2.6, б), только одно из них соответствует пересечению атомом выбранной центральной плоскости. Тогда

$$\Delta N_1 = (1/6) f N_1 \Delta t. \quad (2.7)$$

Аналогично вычисляется число атомов ΔN_2 , пересекших за Δt выбранную плоскость S справа налево:

$$\Delta N_2 = (1/6) f N_2 \Delta t. \quad (2.8)$$

Общее число атомов, пересекших плоскость, окажется равным:

$$\Delta N = \Delta N_1 - \Delta N_2 = (1/6) f (N_1 - N_2) \Delta t = (1/6) f \Delta t (C_1 - C_2) S a. \quad (2.9)$$

С учетом, что

$$C_1 - C_2 = -(dC/dx)a,$$

получаем:

$$\Delta N / \Delta t = (1/6) f [(dC/dx)a] S a. \quad (2.10)$$

Сравнивая (2.10) и (2.5), получим, что коэффициент диффузии оказывается равным:

$$D = f \cdot a^2 / 6. \quad (2.11)$$

Примерно по такой же схеме можно рассчитать коэффициенты диффузии и в других изображенных на рис. 2.3 случаях, характерная энергия активации будет другой, причем в случаях 1 и 2 она будет больше, чем в случаях 3 и 4. Заметим, что энергия активации при перегруппировке атомов вблизи вакансии будет значительно меньше, чем в случаях 1 и 2. Несмотря на то, что число вакансий в соответствии с (2.1) обычно небольшое, вклад в диффузию по механизму 3 значительно превосходит вклад в диффузию по механизму 1 и 2 из-за меньшей энергии активации и, следовательно, большей вероятности перескока атомов.

Общим для всех случаев диффузии, изображенных на рис. 2.3, окажется экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры вида:

$$D = D_0 \exp(-E_a / kT). \quad (2.12)$$

С помощью рассмотренной выше модели диффузии можно оценить среднее смещение $\langle x^2 \rangle$ атома в кристалле за время $t = N \cdot t_1 = N / f$ (здесь $t_1 = 1 / f$ – среднее время между последовательными перескоками атома). Для этого вычисляют величину $\langle x^2 \rangle$ в предположении о полной независимости последующих прыжков друг от друга. В этом случае можно получить формулу:

$$\langle x^2 \rangle = a^2 N / 3 = a^2 f t / 3 = 2aDt. \quad (2.13)$$

Эта формула используется для экспериментального определения величины D .

Диффузию в твердых телах в настоящее время наиболее эффективно изучают с использованием «меченых атомов». Для таких исследований на поверхность вещества наносят определенное количество радиоактивных «меченых атомов». Затем образец выдерживается при заданной температуре в течение времени, достаточного для диффузии «меченых атомов» на глубину порядка 0,3–1 мм. Потом измеряется активность образца. После удаления шлифованием слоя вещества заданной толщины снова измеряется активность образца, и так повторяется несколько раз. Таким образом можно определить среднюю глубину проникновения «меченых атомов» в вещество и вычислить коэффициент диффузии D при заданной температуре. Проведя серию опытов при различных температурах, можно определить параметры D_0 и E_a из формулы (2.12).

Диффузия, происходящая главным образом за счет перемещения дефектов, является механизмом постепенного изменения числа искажений в веществе. Известно (см. формулу (2.1)), что вероятность образования дефекта при температуре, значительно меньшей температуры плавления вещества, очень мала. Однако обычно число дефектов во много раз больше, так как они зарождались при высоких температурах: либо во время роста кристаллов, либо после закалки от высокой температуры. Постепенно плотность дефектов уменьшается. Происходит это благодаря либо попаданию междоузельных атомов в вакансию (рекомбинация дефектов, подобная рекомбинации электронов и дырок в полупроводниках),

либо благодаря перемещению дефекта на поверхность кристалла или границы кристаллического зерна. В некоторых случаях точечные дефекты, представляющие собой примесные атомы, группируются. При этом в кристалле выделяется новая фаза.

Перечисленные процессы называют «залечиванием» дефектов.

Часто проводят специальные термообработки, состоящие в длительных выдержках детали при постепенно понижающейся температуре, имеющие целью ускорить залечивание дефектов. После такой термообработки количество дефектов меньше меняется впоследствии, а значит, реже изменяются и свойства материала в процессе его эксплуатации. По таким схемам обрабатывают, например, калиброванные электросопротивления точных приборов, постоянные магниты и т. п.

Оказывается, что точечные дефекты влияют на электропроводность. Электропроводность реальных кристаллов оказывается значительно выше электропроводности идеального полупроводникового кристалла или кристалла-диэлектрика, вычисленной в рамках зонной теории. Это связано с двумя главными причинами.

Во-первых, с наличием донорных или акцепторных примесей, которые увеличивают проводимость диэлектрика по тем же механизмам, что и полупроводников (см. гл. 4).

Во-вторых, с облегченным переносом заряда ионами вблизи вакансий в ионных кристаллах по механизму, схематически изображенному на рис. 2.3. Если вакансия Z , в которой должен был бы находиться положительный ион, оказывается во внешнем электрическом поле E , то вероятность перескока в нее положительного иона в направлении вектора E будет несколько выше, чем для иона в направлении, противоположном E . В среднем положительно заряженные ионы будут перемещаться вдоль направления внешнего электрического поля и вносить вклад в электропроводность. Аналогично, во внешнем электрическом поле E отрицательно заряженному иону выгоднее переместиться в вакансию в направлении, противоположном E , чем в направлении поля E . Тогда отрицательно заряженные ионы будут перемещаться в направлении против поля E и также вносить вклад в электропроводность. Во всех этих случаях вакансия как бы перемещается по кристаллу и обеспечивает перенос заряда, хотя фактически его переносят ионы, которые по-разному группируются вблизи вакансии. В таком случае говорят о вакансионном механизме переноса заряда подобно тому, как в гл. 4 рассматривается дырочный механизм переноса заряда в полупроводниках. Перенос заряда по такому механизму требует преодоления значительно меньших потенциальных барьеров, чем, скажем, передача электрона от иона к иону.

Междоузельный ион 4 (см. рис. 2.3) также преимущественно перемещается (перескакивает) в направлении внешнего электрического поля E .

Следует отметить, что перенос заряда междоузельными ионами требует существенно больших энергетических затрат.

Число вакансий в единице объема можно оценить по сопоставлению результатов точного определения параметра решетки рентгеновским методом и точного определения плотности вещества как отношения его массы к объему. Метод основан на том, что вакансии крайне мало изменяют параметр решетки, но увеличивают объем кристалла, а значит уменьшают его плотность. Таким же способом, но с меньшей точностью, можно определить число междоузельных атомов в единице объема, поскольку они несколько увеличивают плотность кристалла и слабее изменяют его параметр решетки. Если в кристалле присутствуют и вакансии, и междоузельные атомы, то описанным методом можно лишь оценить разность чисел между ними в единице объема. Аналогично, плотность дефектов по Френкелю этим методом точно определить не удастся.

2.2. Линейные дефекты кристаллической решетки

Подробное изучение линейных дефектов кристаллической решетки, называемых дислокациями, связано с их сильным влиянием на прочность и пластичность практически всех конструкционных кристаллических материалов. Теории прочности кристаллов, не учитывающие этот тип дефектов, не могли даже приближенно объяснять наблюдающиеся механические свойства как моно-, так и поликристаллических веществ.

Линейные дефекты кристаллической решетки твердых тел называют дислокациями. Их принято разделять на краевые и винтовые, хотя, строго говоря, наблюдаемые дислокации только иногда могут быть отнесены к одному из этих модельных типов, поскольку обычно содержат элементы и того, и другого типа. Начнем рассмотрение с этих двух наглядных модельных дислокаций. Для простоты будем рассматривать простую кубическую решетку, хотя полученные результаты справедливы с незначительными изменениями и для решеток других типов.

Краевая дислокация представляет собой особое расположение атомов, изображенное для случая простой кубической решетки на рис. 2.7. На этом рисунке изображена «лишняя половинка» плоскости, помещенная между двумя другими целыми соседними плоскостями типа $\{100\}$. Атомы этих целых плоскостей восстановили связи друг с другом, при этом вблизи края вставленной полуплоскости возникли очень сильные

деформации. Линию, проходящую через край лишней полуплоскости, называют линией краевой дислокации, а иногда просто краевой дислокацией. По этой причине дислокацию относят к линейным дефектам. Она проходит через места, находящиеся около границы лишней полуплоскости, с наиболее сильными искажениями кристаллической решетки, вызванными этой полуплоскостью. Область сильных искажений вблизи дислокации простирается на 2–3 периода кристаллической решетки. На больших расстояниях искажения малы, и их можно описывать в рамках теории упругости.

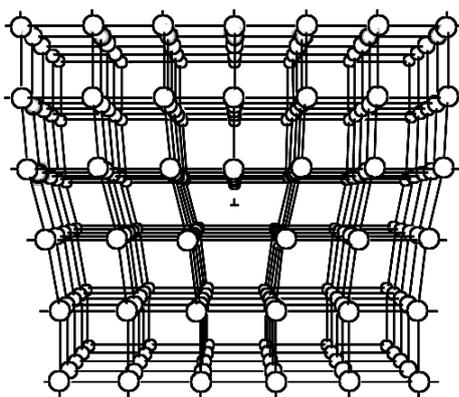


Рис. 2.7. Схема расположения атомов вблизи краевой дислокации

Появляется краевая дислокация, чаще всего при деформации кристалла по схеме, изображенной на рис. 2.8. Прежде всего, заметим, что появляются дислокации при сдвиговых деформациях в плоскостях, наиболее густо занятых атомами, называемых плоскостями скольжения. Мы будем рассматривать случай простой кубической решетки и ее плоскость типа $\{100\}$. Отметим, что для ОЦК решетки плоскостями скольжения являются $\{110\}$, $\{112\}$ и $\{123\}$, а для ГЦК решетки – $\{111\}$. Если на кристалл воздействовать силой \vec{F} (см. рис. 2.8, а), то плоскости (100) в месте, отмеченном пунктиром, могут «разорваться» (см. рис. 2.8, б), после чего верхняя половина плоскости 1 присоединится к нижней половине плоскости 2 (см. рис. 2.8, в), а верхняя половина плоскости 2 станет «лишней». Если продолжать воздействие на кристалл, то следующая плоскость разорвется, после чего верхняя половина плоскости 2 присоединится к нижней половине плоскости 3 (см. рис. 2.8, г), и т.д. Таким образом, в кристалле появится лишняя полуплоскость (100), которая под воздействием силы \vec{F} сможет перемещаться вдоль плоскости скольжения за счет разрыва-соединения соседних половинок плоскостей. Заметим, что разрыв новой плоскости происходит как раз на линии дислокации, поскольку именно на ней искажения кристаллической решетки наибольшие (см. рис. 2.7).

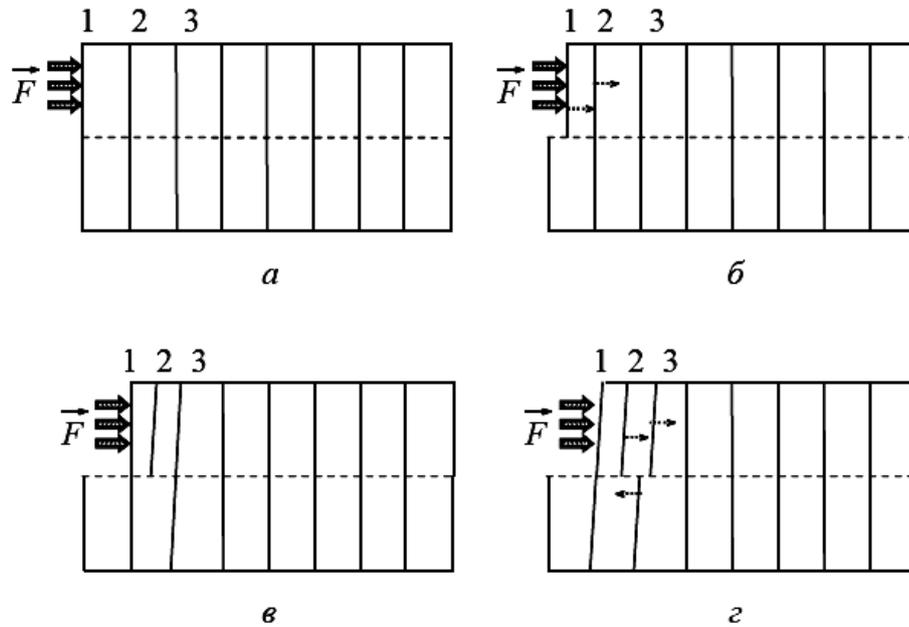


Рис. 2.8. Схема зарождения и перемещения краевой дислокации при сдвиговой деформации кристалла: *a* – начало воздействия силой F на кристалл; *б* – «разрыв» плоскости (100) в месте отмеченном пунктиром; *в* – присоединение верхней половины плоскости 1 к нижней половине плоскости 2; *г* – присоединение верхней половины плоскости 2 к нижней половине плоскости 3

Винтовая дислокация представляет собой особое расположение атомов, изображенное на рис. 2.9, для случая простой кубической решетки. На этом рисунке атомы, расположенные слева от половины плоскости A , остались на месте, а атомы справа от нее смещены вниз на одно межплоскостное расстояние. При этом вблизи линии B возникли очень сильные деформации. Линию B , проходящую через границу полуплоскости A и оставшейся полуплоскости, называют винтовой дислокацией. На рис. 2.9 видно, что по горизонтальной, теперь уже деформированной плоскости типа (001), можно при повороте вокруг линии B подняться на 1 период кристаллической решетки, а совершив несколько оборотов вокруг линии B , можно подняться на несколько периодов решетки. Подъем похож на движение по винтовой автодороге, отсюда и название винтовая дислокация. Заметим, что в случае винтовой дислокации все плоскости (010) перестали быть обособленными, они как бы слились в одну сложную винтовую поверхность с осью B . Изображенная на рис. 2.9 поверхность обеспечивает подъем при движении против часовой стрелки вокруг линии B (если смотреть сверху). Может быть построена такая же поверхность, которая обеспечивает подъем при движении по часовой стрелке вокруг линии B (для этого надо было правую часть кристалла на рис. 2.9 смещать не вниз, а вверх). Поэтому винтовые дислокации бывают правовинтовые и левовинтовые.

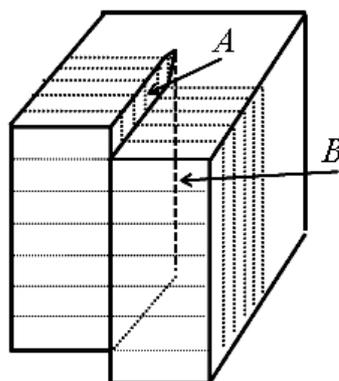


Рис. 2.9. Схема расположения атомных плоскостей
вблизи винтовой дислокации

Винтовую дислокацию можно получить с помощью следующей модельной операции над кристаллом (см. рис. 2.10, *а*). На кристалле по плоскости (100) сделаем мысленный разрез по полуплоскости *A*, проходящей между узлами кристаллической решетки. Затем атомы, находящиеся справа от нее, сместим вниз на одно межплоскостное расстояние и снова соединим атомы связями, проходящими через *A*. Вектор смещения «левой» части кристалла относительно «правой» является вектором Бюргера винтовой дислокации *B* (на рис. 2.10 – это вектор *b*). Видно, что вектор Бюргера винтовой дислокации параллелен этой дислокации.

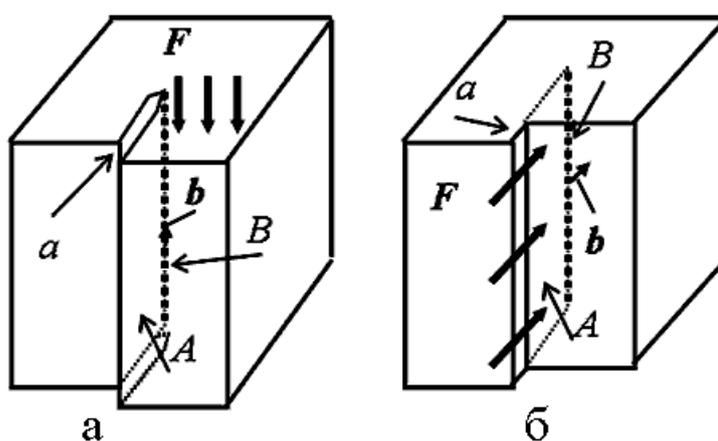


Рис. 2.10. Схема смещения атомов кристалла в случае:
а – винтовой дислокации; *б* – краевой дислокации

В кристаллах возникают также дислокации смешанного типа. На рис. 2.11 приведен пример криволинейной дислокации смешанного типа, соединяющей точки *A* и *B*. Видно, что в точке *A* расположение

атомов отвечает краевой, а в точке B – винтовой дислокации. Такая дислокация может быть получена сдвиговой неоднородной деформацией под действием силы F в направлении b (см. рис. 2.11), в результате которой только часть атомных связей в местах, отмеченных на рис. 2.11 штриховкой, разорвутся и соединятся со смещением на вектор b . При продолжении воздействия дислокация $A - B$ будет перемещаться, а заштрихованная площадь расширяться. Именно такие сложные дислокации смешанного типа обычно встречаются в кристаллах.

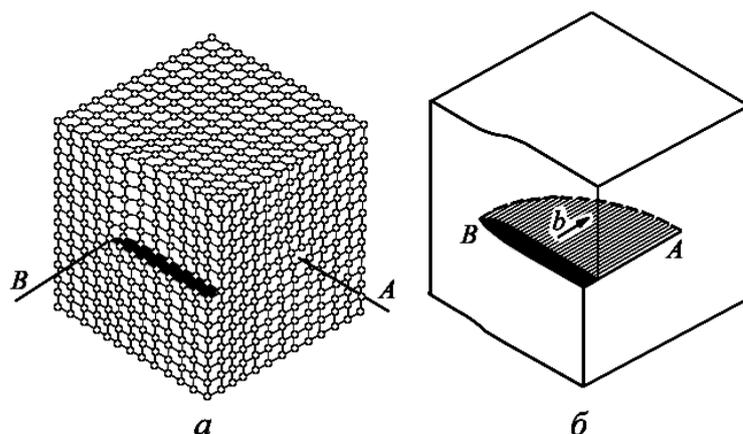


Рис. 2.11. Криволинейная дислокация смешанного типа: a – в кубической кристаллической решётке; b – дефект

2.3. Поверхностные и объёмные дефекты

Поверхностные и объёмные дефекты – сравнительно крупные искажения, состоящие из большого числа атомов. В случае поверхностных дефектов область кристалла с сильно нарушенным периодическим расположением атомов имеет форму некоторой поверхности, толщина этой области в направлении нормали к поверхности составляет 1–2 межплоскостных расстояния. В случае объёмных дефектов область кристалла с нарушенным периодическим расположением атомов имеет форму некоторого тела, например эллипсоида, все размеры которого соответствуют нескольким межатомным расстояниям.

Поверхностные дефекты

Поверхность кристалла является самым очевидным примером поверхностного дефекта. Известно, что вблизи поверхности кристалла нарушается периодическое расположение атомов. Из-за этого поверхностный слой находится в напряжённом состоянии и обладает некоторой поверхностной энергией, подобно поверхности жидкости, обладающей энергией поверхностного натяжения. Стремление кристалла

(как любой системы) иметь минимум энергии приводит к минимальной поверхности кристалла. Отчасти поэтому кристаллы имеют форму выпуклых многогранников.

Однако поверхностные дефекты встречаются и внутри кристалла. Это связано с тем, что большинство реальных кристаллов формируются одновременно из нескольких центров кристаллизации и поэтому состоят из зерен с близкой ориентацией кристаллических решеток. На границе раздела этих зерен неизбежно нарушается периодическое расположение атомов (см. рис. 2.12). Такие границы называют малоугловыми.

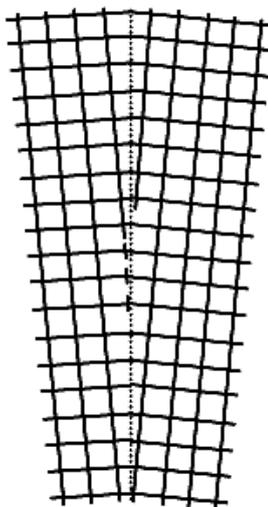


Рис. 2.12. Дислокации на поверхности раздела двух сросшихся монокристаллов со слегка разориентированными кристаллическими решетками

Существует и другой тип границ – границы между кристаллическими зёрнами в поликристаллическом материале. В этом случае разориентировка кристаллических решеток соседних зёрн бывает произвольной.

Границы зёрн кристалла с нарушенной кристаллической решеткой находятся обычно в напряженном состоянии. Поэтому именно вблизи границ зёрн кристалла под действием внешних, дополнительных механических напряжений и происходит чаще всего его разлом.

Вдоль границ зёрн быстрее проходит диффузия атомов (так называемая межзёрненная диффузия) и, в частности, атомов газов, способных вызывать нежелательные химические реакции с атомами кристалла. Из-за этого ухудшается коррозионная стойкость изделий из кристаллических веществ. Продукты этих реакций (например оксиды, нитриды и др.) будут дополнительно искажать кристаллическую решетку вблизи границ зёрн, из-за чего неизбежно повысится вероятность разлома кристалла вдоль границ его зёрн и в целом его хрупкость.

Существуют несколько способов уменьшения отрицательного влияния рассмотренных выше поверхностных дефектов на механические и коррозионные свойства кристаллов.

Первый, самый распространенный способ – это выдержка кристалла при температуре примерно в 2 раза меньшей температуры плавления. В процессе такой выдержки происходит миграция атомов, и напряжения вблизи границы частично уменьшаются, из-за чего несколько затрудняется диффузия вдоль границ и улучшается коррозионная стойкость кристалла.

Второй, менее распространенный и дорогостоящий способ – использование монокристаллических материалов с малыми углами разориентировки соседних зерен. Его применяют, в частности, при производстве лопаток газовых турбин. Монокристаллические лопатки, в которых сведена к минимуму межзеренная диффузия, служат дольше и при более высоких температурах, чем такие же лопатки из поликристаллических материалов.

Границы зерен, как и другие дефекты, оказывают влияние на теплопроводность и электросопротивление, поскольку на них происходит дополнительное рассеяние переносящих энергию фононов и переносящих энергию и заряд электронов. Особенно сильное влияние поверхностных дефектов на теплопроводность и электросопротивление наблюдается при низких температурах, когда длины свободного пробега фононов и электронов оказываются сопоставимыми с размерами кристаллических зерен.

Объемные дефекты

К объемным дефектам относят микровключения других фаз, поры и трещины. Последние два типа дефектов – крайне нежелательны для материала, поскольку искажают практически все его физические свойства, причем наиболее значительно ухудшают прочность и пластичность изделий.

Микровключения других фаз широко используют для улучшения прочности материала. В таком случае специально создают структуру, подобную железобетону, состоящую из вещества основной фазы и упрочняющей фазы. Наилучшие результаты получаются, если кристаллические решетки обеих фаз «удачно стыкуются» вдоль некоторых плоскостей. Примерами могут служить сплавы алюминия с медью и алюминия с литием.

В сплавах алюминий – медь (широко известных как дюралюминий), содержащих порядка 1 % меди, в процессе выдержки при температуре 200 °С атомы меди группируются в виде дисковых тонких скоплений

толщиной 1–2 атома. Формируется структура, состоящая из кристаллической решетки алюминия, в которой в местах дисковых скоплений атомы алюминия заменены на атомы меди. Прочность такого материала оказывается значительно выше, чем у чистого алюминия, поскольку в такой структуре движение дислокаций сильно затруднено дискообразными скоплениями атомов меди. Такие сплавы (в частности, дюралюминий) широко используются в авиа- и ракетостроении как легкий и достаточно прочный материал.

В сплавах алюминий – литий, содержащих порядка 3 % лития, в процессе выдержки при температуре 200 °С атомы лития и алюминия группируются в виде округлых скоплений, размером в 50–500 межатомных расстояний, имеющих такую же кристаллическую решетку, как и алюминий, но несколько меньший параметр кристаллической решетки. При этом решетки обеих областей являются как бы продолжением друг друга. Сплав состоит из кристаллической решетки алюминия, в которую вкраплены округлые области фазы, обогащенной литием, кристаллическая решетка которых слегка деформирована кристаллической решеткой алюминия. Прочность такого материала оказывается значительно выше, чем у чистого алюминия, поскольку в такой структуре движение дислокаций сильно затруднено округлыми областями другой фазы. Сплавы алюминий – литий широко используются в авиа- и ракетостроении как легкий и достаточно прочный материал.

В настоящее время найдены пути управления формой и размерами областей выделяющихся объемных дефектов путем проведения специальных термообработок за счет использования энергии упругого взаимодействия кристаллических решеток областей фаз, внешнего магнитного поля во время проведения таких обработок и некоторых других факторов.

Отметим также, что выделения другой фазы, которые можно рассматривать как объемные дефекты в материале и которые радикально изменяют его физические свойства, очень широко используются при создании новых материалов с заданными наборами физических свойств.

Вопросы для самопроверки

1. Какие виды дефектов кристаллической структуры называются динамическими дефектами?
2. Перечислите основные виды статических дефектов кристаллических структур.

3. Что представляют собой дефекты, называемые вакансиями и междоузельными атомами?
4. Нарисуйте двумерную кристаллическую структуру с дефектом по Френкелю.
5. Что представляют собой примеси внедрения и примеси замещения?
6. Нарисуйте двумерную решетку с дефектом по Шотки.
7. Как определяются энергия точечного дефекта и вероятность его образования?
8. Зависит ли плотность точечных дефектов от температуры и почему (зависит или не зависит)?
9. Как влияет процесс температурной генерации точечных дефектов на температурную зависимость теплоемкости кристалла?
10. Перечислите основные механизмы диффузии точечных дефектов в твердых телах.
11. Что представляет собой энергия активации точечного дефекта?
12. По какому механизму происходит в кристалле диффузия междоузельных примесных атомов?
13. Как определяется коэффициент диффузии атомов в кристаллической решетке?
14. Как зависит коэффициент диффузии атомов данного сорта от энергии их диффузионной активации?
15. Опишите метод экспериментального определения величины коэффициента диффузии атомов в кристаллической решетке.
16. Опишите на конкретном примере процесс «залечивания» собственных точечных дефектов кристаллической решетки.
17. Как могут влиять точечные дефекты на электропроводность кристалла?
18. Для чего твердые материалы с большим числом дефектов подвергают термообработке?
19. Что происходит с дефектами кристаллической решетки при термообработке кристалла?
20. Дайте определение линейного дефекта.
21. Перечислите виды основных линейных дефектов, встречающихся в реальных кристаллах.
22. Нарисуйте кристаллическую структуру с примитивной кубической элементарной ячейкой, содержащую краевую дислокацию.
23. Опишите процесс образования краевой дислокации, реализующийся при сдвиговой деформации кристалла.
24. Раскройте термин «вектор Бюргерса».
25. Перечислите основные типы плоскостных и объемных дефектов структуры кристаллов.

ГЛАВА 3. ТИПЫ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ АТОМАМИ И МОЛЕКУЛАМИ В КРИСТАЛЛАХ

При достаточном сближении атомов (молекул) между ними возникает взаимодействие, приводящее к появлению сил притяжения и отталкивания. Рассмотрим кратко природу этих сил.

3.1. Силы Ван-дер-Ваальса

Наиболее общим видом связи, возникающим между любыми атомами и молекулами, являются силы Ван-дер-Ваальса. Впервые эти силы были введены для объяснения отступления реальных газов от уравнения состояния идеальных газов. Отсюда происходит и их название. В уравнении Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (3.1)$$

эти силы определяют поправку (a/V^2). Поправка b учитывает действие сил отталкивания.

Замечательным свойством сил Ван-дер-Ваальса является то, что они возникают между электрически нейтральными системами и системами, не обладающими электрическим моментом. При взаимодействии инертных газов они являются единственными силами, делающими возможным существование жидкого и твердого состояния этих веществ.

Для выяснения природы сил Ван-дер-Ваальса рассмотрим простейший пример взаимодействия двух атомов водорода, когда они удалены настолько друг от друга, что их электронные облака не перекрываются (на расстоянии $\approx 2-3$ А). В основном состоянии ($1s$) эти облака обладают сферической симметрией, вследствие чего электрический момент атома равен нулю. Но это означает лишь, что равно нулю среднее значение электрического момента атома. В каждый же момент времени ядро и электрон, располагаясь на расстоянии r друг от друга, образуют мгновенный диполь с моментом $M = er$. С течением времени величина и направление M непрерывно и очень быстро меняются. При достаточном сближении такие диполи взаимодействуют между собой: они либо притягиваются (рис. 3.1, а), либо отталкиваются (рис. 3.1, б).

Для возникновения постоянно действующей силы притяжения необходимо, чтобы электроны взаимодействующих атомов двигались

согласованно (синхронно) так, как показано на рис. 3.1, *а*. Силы, возникающие в результате такого согласованного движения электронов в соседних атомах, называются дисперсионными силами. Они имеют чисто квантовую природу и связаны с существованием так называемой нулевой энергии атома.

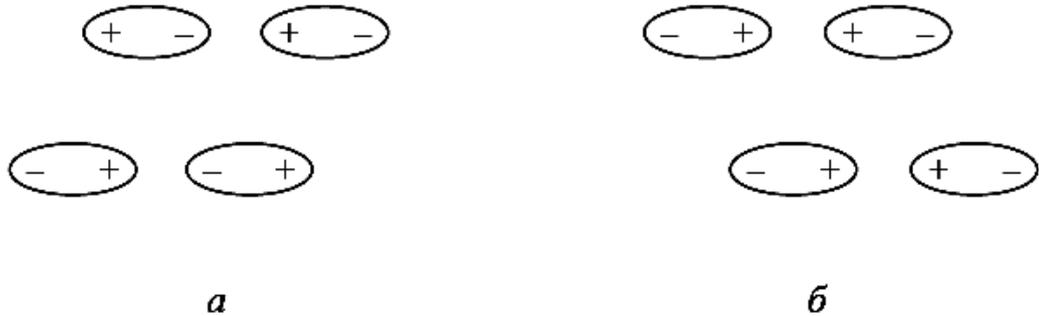


Рис. 3.1. Конфигурация диполей: *а* – мгновенных притягивающихся; *б* – отталкивающихся.

Расчет этих сил был впервые дан Лондоном в 1930 г. Основную идею этого расчета можно понять, рассмотрев простейший пример взаимодействия двух линейных электрических осцилляторов (рис. 3.2), в которых положительные заряды закреплены неподвижно, а отрицательные заряды $-e$ колеблются вдоль оси X около положительных зарядов, как около положений равновесия. Такие осцилляторы могут служить грубой моделью атомов, обладающих быстроменяющимся дипольным моментом. Осцилляторы обладают мгновенными дипольными моментами $M_1 = ex_1$ и $M_2 = ex_2$, где x_1 и x_2 – отклонение зарядов $-e$ от положения равновесия. На отклоненные заряды действует квазиупругая сила $F = -kx$, стремящаяся вернуть их в положение равновесия. Под действием этой силы заряды $-e$ совершают колебания с частотой

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (3.2)$$

где m – масса, связанная с каждой отрицательной частицей. Потенциальная энергия осциллятора

$$U = \frac{1}{2} kx^2. \quad (3.3)$$

Подставляя U в уравнение Шредингера:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E - \frac{1}{2}kx^2 \right) \psi = 0, \quad (3.4)$$

можно получить уравнение движения осциллятора. Действительно, решение этого уравнения приводит к следующему выражению для собственных значений энергии осциллятора:

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (3.5)$$

где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ – квантовое число. Из формулы (3.5) видно, что осциллятор имеет дискретный энергетический спектр. Минимальная энергия, которой он может обладать:

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0. \quad (3.6)$$

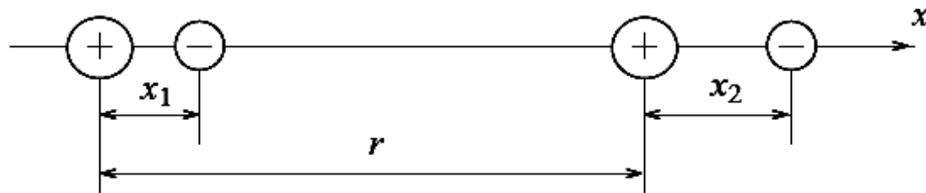


Рис. 3.2. К расчету взаимодействия между двумя осцилляторами:
 r – расстояние между двумя осцилляторами, x_1 и x_2 – смещения отрицательных зарядов от положения

В равенстве (3.6) E_0 является нулевой энергией. Такое название возникло из-за того, что эта энергия не исчезает при температуре абсолютного нуля. Существование нулевой энергии является характерной особенностью квантового движения осциллятора.

При достаточном сближении осцилляторов между ними возникает взаимодействие, приводящее к изменению характера колебания: каждый из осцилляторов начинает совершать сложное колебание, которое может быть представлено как наложение двух простых колебаний, происходящих с частотой ν_1 , несколько меньшей ν , и ν_2 , несколько большей ν_0 :

$$\nu_1 = \nu_0 \sqrt{\left(1 - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 kr^3} \right)}, \quad \nu_2 = \nu_0 \sqrt{\left(1 + \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 kr^3} \right)}, \quad (3.7)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, r – расстояние между осцилляторами.

Суммарная нулевая энергия таких осцилляторов:

$$E'_0 = \frac{1}{2}h\nu_1 + \frac{1}{2}h\nu_2 = \frac{1}{2}h\nu_0 \left(\sqrt{\left(1 - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0kr^3}\right)} + \sqrt{\left(1 + \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0kr^3}\right)} \right).$$

Разлагая слагаемые, стоящие в скобках, в ряды и ограничиваясь первыми тремя членами разложения, получим:

$$E'_0 = h\nu_0 \left(1 - \frac{e^2}{32\pi^2\epsilon_0^2k^2r^6} \right). \quad (3.8)$$

Нулевая же энергия невзаимодействующих осцилляторов равна:

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0 + \frac{1}{2}h\nu_0 = h\nu_0. \quad (3.9)$$

Таким образом, взаимодействие осцилляторов приводит к уменьшению их нулевой энергии на величину

$$U_{\ddot{a}} = E'_0 - E_0 = -\frac{e^4h\nu_0}{32\pi^2\epsilon_0^2k^2r^6}. \quad (3.10)$$

Это соответствует возникновению силы притяжения между осцилляторами:

$$F_{\ddot{a}} = -\frac{\partial U_{\ddot{a}}}{\partial r} = -\frac{3e^4h\nu_0}{16\pi^2\epsilon_0^2k^2r^7}. \quad (3.11)$$

Следовательно, существование дисперсионных сил, действующих между любыми атомами и молекулами, обязано наличию нулевой энергии, уменьшающейся при их сближении.

Если молекулы обладают постоянным дипольным моментом M , т.е. являются полярными, то между ними возникает электростатическое взаимодействие, стремящееся расположить молекулы в строгом порядке (рис. 3.3), так как при таком расположении энергия системы уменьшается.

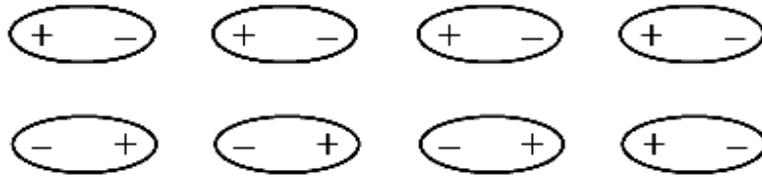


Рис. 3.3. Ориентационное взаимодействие постоянных диполей

Правильная ориентация молекул нарушается тепловым движением. Поэтому энергия системы, определяемая ориентацией молекул, сильно зависит от температуры. При низких температурах, когда достигается полная ориентация молекул, энергия взаимодействия определяется соотношением:

$$U_{\text{ор}} = -\frac{2M^2}{4\pi\epsilon_0 r^3}, \quad (3.12)$$

где r – расстояние между молекулами. Для высоких же температур энергия взаимодействия дипольных молекул, как показал Кеезем, выражается формулой

$$U_{\text{ор}} = -\frac{M^4}{24\pi^2\epsilon_0^2 kT} \frac{1}{r^6}. \quad (3.13)$$

Рассмотренный вид взаимодействия полярных молекул, зависящий от их ориентации, называется ориентационным.

Наконец, у молекул, обладающих высокой поляризуемостью, может возникать наведенный (индуцированный) электрический момент M , если молекулы сближены на достаточно малые расстояния. Такие молекулы притягиваются друг к другу. Возникающее при этом взаимодействие называется индукционным. Как показал Дебай, энергия индукционного взаимодействия не зависит от температуры и определяется соотношением

$$U_{\text{инд}} = -\frac{\alpha M^2}{8\pi^2\epsilon_0^2} \frac{1}{r^6}, \quad (3.14)$$

где α – поляризуемость молекулы.

Следует отметить, что смещение зарядов в молекуле можно вызвать действием внешнего электрического поля. Возникающий при этом дипольный момент M пропорционален напряженности поля ε : $M = \alpha\varepsilon$. Коэффициент пропорциональности α и есть поляризуемость молекул рассматриваемого типа.

В общем случае при сближении двух молекул могут возникать все три вида связи, и энергия взаимодействия U складывается из энергий дисперсионного (U_d), ориентационного (U_{op}) и индукционного ($U_{инд}$) взаимодействия:

$$U = U_d + U_{op} + U_{инд}. \quad (3.15)$$

В табл. 3.1 приведена относительная доля (в %) каждой из этих составляющих в общей энергии связи для воды, аммиака, хлористого водорода и окиси углерода.

Таблица 3.1

Относительная доля (в %) каждой составляющей в общей энергии связи

Вещество	Дисперсионный эффект	Индукционный эффект	Ориентационный эффект
Вода	19	4	77
Аммиак	50	5	45
Хлористый водород	81	4	15
Окись углерода	100	–	–

Из данных табл. 3.1 видно, что индукционное взаимодействие для всех веществ мало. У веществ с полярными молекулами энергия связи на $3/4$ или $1/2$ состоит из энергии ориентационного взаимодействия жестких диполей. У веществ же с неполярными молекулами энергия связи почти целиком является энергией дисперсионного взаимодействия.

3.2. Ионная связь

Атомы, стоящие в периодической системе Менделеева рядом с инертными газами, обладают склонностью принимать их конфигурацию путем отдачи или принятия электронов. У атомов щелочных металлов, стоящих непосредственно за инертными газами, валентный электрон движется вне заполненного слоя и связан с ядром слабо. У галоидов,

стоящих непосредственно перед инертными газами, недостает одного электрона для заполнения устойчивого слоя благородного газа. Поэтому они обладают высоким сродством к дополнительному электрону.

Связь между такого рода атомами, т. е. между типичными металлами и галоидами, осуществляется следующим образом. Вначале происходит ионизация обоих атомов: электрон от атома металла переходит к атому галоида. При этом атом металла превращается в положительно заряженный ион, атом галоида – в отрицательно заряженный ион. Эти ионы взаимодействуют между собою по закону Кулона, как два разноименных заряда. Такая связь получила название ионной или полярной.

Вычислим энергию ионной связи на примере молекулы NaCl. Образование из атомов Na иона Na^+ требует затраты работы, равной энергии ионизации Q_i . Для натрия $Q_i = 5 \cdot 10^6$ дж/моль. Присоединение электрона к атому хлора и образование иона Cl^- протекает с выделением энергии сродства $Q_s = 3,7 \cdot 10^5$ дж/моль.

Таким образом, образование из нейтральных атомов Na и Cl ионов Na^+ и Cl^- требует затраты энергии, равной $Q_i - Q_s = 1,30 \cdot 10^5$ дж/моль. Образовавшиеся ионы Na^+ и Cl^- притягиваются друг к другу. Энергия этого притяжения

$$U_{\text{п}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (3.16)$$

где r – расстояние между ионами.

На рис. 3.4 показана зависимость $U_{\text{п}}$ от r . С уменьшением r энергия непрерывно растет по абсолютной величине, и при $r \rightarrow 0$ она стремится к $-\infty$. Под действием силы притяжения ионы стремятся максимально приблизиться друг к другу. Однако этому препятствуют силы отталкивания, которые начинают проявляться на малых расстояниях и очень быстро растут с уменьшением этого расстояния. Энергия отталкивания $U_{\text{от}}$ на рис. 3.4 показана кривой 2. Борн и другие исследователи выражали энергию отталкивания следующим соотношением:

$$U_{\text{от}} = \frac{B}{r^n}, \quad (3.17)$$

где B и n – постоянные.

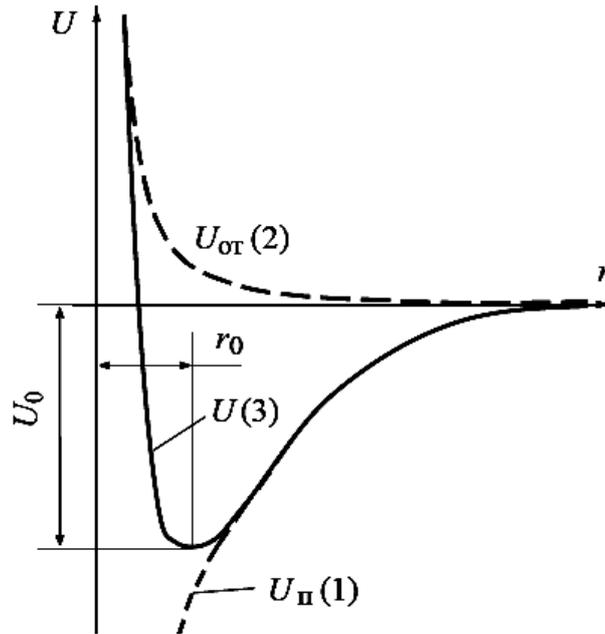


Рис. 3.4. Зависимость энергии взаимодействия ионов от расстояния

Кривой 3 на рис. 3.4 показана результирующая энергия взаимодействия ионов (U):

$$U = U_{\text{п}} + U_{\text{от}} = \frac{B}{r^n} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \quad (3.18)$$

При $r = r_0$ эта кривая проходит через минимум, глубина которого определяет энергию связи молекулы NaCl, а r_0 – равновесное расстояние между ионами в этой молекуле. Сила притяжения между ионами

$$F_{\text{п}} = -\frac{\partial U_{\text{п}}}{\partial r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \quad (3.19)$$

Сила отталкивания

$$F_{\text{от}} = -\frac{\partial U_{\text{от}}}{\partial r} = \frac{nB}{r^{n+1}}. \quad (3.20)$$

На равновесном расстоянии r_0 эти силы равны друг другу:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{nB}{r^{n+1}}.$$

Отсюда получаем:

$$B = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}.$$

Подставляя B в формулу (3.18), будем иметь:

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (3.21)$$

Это и есть энергия взаимодействия ионов в молекуле NaCl. Энергия же, которая выделяется при образовании молекулы NaCl, будет меньше U на величину работы $(Q_i - Q_s)$, требующейся для образования ионов Na^+ и Cl^- из нейтральных атомов натрия и хлора:

$$U_{\text{иá}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) - (Q_i - Q_s). \quad (3.22)$$

В качестве примера в табл. 3.2 приведены экспериментальные значения энергии образования ряда ионных молекул и значения, вычисленные по формуле (3.22).

Таблица 3.2

Экспериментальные значения энергии образования
ряда ионных молекул и их значения

		NaCl	NaBr	CsBr	KJ	RbJ	CsJ
$U_{\text{об}} \cdot 10^5$ (дж/моль)	Экспериментальное	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	3,5
	Вычисленное	3,6	3,3	3,7	2,9	3,0	3,1

Из данных табл. 3.2 видно, что расхождение между этими значениями невелико, тем более, что произведенный расчет является приближенным.

3.3. Ковалентная связь

Наличием полярной и Ван-дер-Ваальсовой связи невозможно объяснить существование соединений типа H_2 , O_2 , N_2 и т.п., а также связи в атомных кристаллах типа алмаза. Однородные атомы не могут образовать, очевидно, противоположно заряженные ионы путем перераспределения валентных электронов, как это имеет место при взаимодействии металлов

с галоидами. С другой стороны, прочность связи в молекулах H_2 , O_2 , N_2 и т.п. значительно больше той, которую способны обеспечить силы Ван-дер-Ваальса. Для такого рода соединений силы Ван-дер-Ваальса играют обычно роль небольшой поправки к той связи, которая определяет прочность соединений. Эта связь получила название ковалентной или атомной. Ее называют также гомеоплярной и обменной.

Рассмотрим природу этой связи на примере молекулы водорода.

Предположим, что на сравнительно большом расстоянии r друг от друга находятся два атома водорода: атом A , состоящий из ядра a и электрона 1, и атом B , состоящий из ядра b и электрона 2 (рис. 3.5).

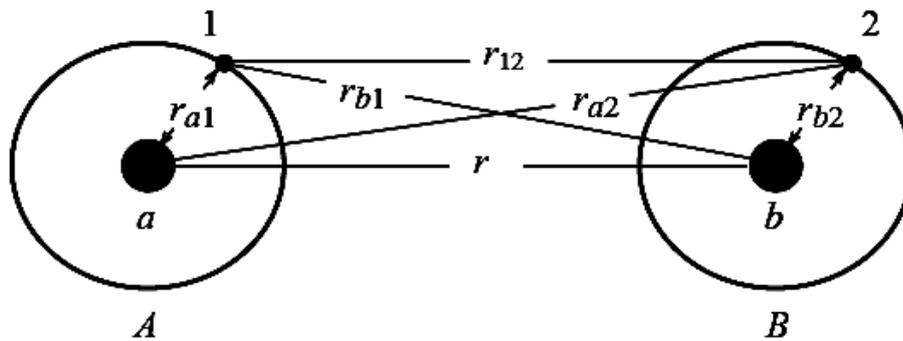


Рис. 3.5. К расчету обменной связи, возникающей между двумя атомами водорода

На рис. 3.5 использованы следующие обозначения: A и B – атомы водорода; a и b – их ядра; 1 – электрон атома A ; 2 – электрон атома B , r_{a1} и r_{b2} – расстояния от электронов 1 и 2 до своих ядер; r_{12} – расстояние между электронами; r_{a2} – расстояние электрона 2 от ядра a ; r_{b1} – расстояние электрона 1 от ядра B ; r – расстояние между атомами.

Вследствие того, что плотность электронного облака, описывающего состояние электрона в атоме, очень быстро падает с расстоянием, обнаружить электрон 1 у ядра b , а электрон 2 у ядра a весьма маловероятно. Расчет показывает, что при $r = 50 \text{ \AA}$ каждый из электронов может побывать у «чужого» ядра один раз в среднем за 10^{12} лет. Поэтому атомы A и B можно рассматривать как изолированные, а энергию системы, состоящей из таких атомов, принимать равной $2E_0$, где E_0 – энергия изолированного атома в нормальном состоянии.

По мере сближения атомов вероятность перехода электронов к «чужим» ядрам увеличивается. При $r = 2 \text{ \AA}$ наступает заметное перекрытие электронных облаков этих атомов, а частота перехода увеличивается уже примерно до 10^{14} c^{-1} . При дальнейшем сближении степень перекрытия облаков растет и частота обмена электронов местами увеличивается

настолько, что теряет смысл говорить о принадлежности электрона 1 к атому *A*, а электрона 2 к атому *B*. Это соответствует возникновению нового состояния, не свойственного системе, состоящей из двух изолированных атомов, и замечательного тем, что электроны в этом состоянии принадлежат одновременно обоим ядрам, или, как говорят, обобществлены.

3.4. Металлическая связь

Металлическая связь характерна для металлов: в узлах их решетки находятся положительно заряженные ионы, химическая связь между которыми осуществляется с помощью свободных электронов, образующих электронный газ. Металлическая связь возникает в том случае, когда невелико число валентных электронов, а при этом они слабее связаны с ядрами. При образовании металлов электронные оболочки валентных электронов перекрываются, поэтому последние получают возможность переходить от одного атома к другому и свободно перемещаться по всему кристаллу. Свободные электроны связывают положительные ионы в прочную структуру. Металлическая связь более гибка и пластична, чем ионная. В металлах происходит обобществление электронов; эти электроны все время находятся между атомами. В случае металлической связи в обобществлении валентных электронов участвуют все атомы кристалла, и обобществленные электроны не локализируются уже у своих атомов, а свободно перемещаются внутри всей решетки.

3.5. Сопоставление различных видов связи

Наиболее универсальной связью является связь Ван-дер-Ваальса. Она возникает во всех без исключения случаях. Вместе с этим, это наиболее слабая связь с энергией, не превышающей единиц $8 \cdot 10^3$ Дж/моль. В чистом виде она проявляется при взаимодействии нейтральных атомов и молекул, имеющих заполненные внутренние электронные оболочки. В частности, силы Ван-дер-Ваальса обуславливают существование жидкого и твердого состояний инертных газов, водорода, кислорода, азота и многих органических и неорганических соединений, обеспечивают связь в обширной группе валентно-молекулярных кристаллов; это будет более подробно изложено далее. Вследствие того, что энергия Ван-дер-ваальсовой связи низка, все структуры, обусловленные этой связью, малоустойчивы, легко летучи и имеют низкие точки плавления.

Ионная связь является типичной химической связью, широко распространенной среди неорганических соединений. К ним относятся соединения металлов с галоидами, окислы металлов, сульфиды и многие другие полярные соединения. Ионная связь присуща также многим интерметаллическим соединениям (карбиды, селениды, нитриды и др.). Энергия ионной связи значительно выше энергии Ван-дер-Ваальса: она колеблется примерно от $6,7 \cdot 10^5$ Дж/моль (для KCl) до $1,5 \cdot 10^7$ Дж/моль (для окисей алюминия и хрома). Поэтому твердые тела с ионной связью имеют высокие теплоты сублимации и высокие точки плавления.

Ковалентная связь имеет исключительно широкое распространение в органических соединениях, но встречается также в неорганических соединениях, в некоторых металлах и во многих интерметаллических соединениях. Эта связь обуславливает образование валентных кристаллов типа алмаза, германия и т.п. Энергия валентной связи высока: одинарная связь «углерод – углерод» (C – C) в органических соединениях обладает энергией порядка $3 \cdot 10^5$ Дж/моль. Такую же величину имеет эта связь и в решетке алмаза, о чем свидетельствуют высокая температура плавления и большая теплота сублимации.

Наконец, металлическая связь, возникающая в результате обобществления валентных электронов, характерна для типичных металлов и многих интерметаллических соединений. Энергия этой связи по порядку величины сравнима с энергией валентной связи.

В заключение следует подчеркнуть, что в реальных твердых телах каждая из рассмотренных связей в чистом виде почти никогда не встречается. Практически всегда имеет место наложение двух и более типов связей.

3.6. Классификация кристаллов по типам связи между атомами и молекулами

Молекулярные кристаллы – это кристаллы, в которых преобладает связь Ван-дер-Ваальса. Например, в кристаллах инертных газов при очень низких температурах и больших давлениях (твердое состояние) при сближении атомов обмен электронами невозможен, силы притяжения между ними объясняются мгновенной поляризацией атомов при сближении. При нормальных условиях к молекулярным относятся кристаллы J_2 , H_2O , CO_2 , CH_4 . Для этих кристаллов характерна наиболее компактная кристаллическая решетка – ГЦК. Энергия связи невелика, поэтому кристаллические тела с молекулярным типом связи имеют низкие

температуры плавления и испарения, большие температурные коэффициенты линейного расширения, обладают диэлектрическими свойствами.

Ковалентные кристаллы – это кристаллы, у которых преобладает ковалентный тип связи. Такие кристаллы образуют элементы 4, 5, 6 подгруппы *B* периодической системы. Атомы обобществляют свои валентные электроны с соседними атомами, достраивая валентную зону. Пример: углерод, кремний, германий, сурьма, висмут и др. Для этих материалов характерна направленность межатомных связей и неплотноупакованные кристаллические структуры. Материалы с ковалентным типом связи обладают низкой пластичностью и высокой твердостью, имеют высокую температуру плавления, по электрическим свойствам относятся к полупроводникам и диэлектрикам.

Металлические кристаллы – это кристаллы, у которых преобладает металлический тип связи. Их образуют элементы всех подгрупп *A* и 1–3 подгрупп *B*. Валентные энергетические зоны перекрываются, образуя общую зону со свободными электронами в объеме всего кристалла. *Пример:* кристаллические структуры с ГЦК – никель, серебро, медь, золото, железо- γ , платина, алюминий, свинец; с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ) – магний, кобальт, бериллий, цинк, титан; с ОЦК – α -железо, хром, молибден, вольфрам, тантал. Для элементов с металлическим типом связи имеет место явление полиморфизма – способность в твердом состоянии при различных температурах (или давлении) иметь различные типы кристаллических структур, которые называются аллотропическими формами или модификациями. Энергия металлической связи несколько меньше, чем энергия ковалентной связи, поэтому металлы, по сравнению с ковалентными кристаллами, имеют более низкие температуры плавления, испарения, меньший модуль упругости, но более высокий температурный коэффициент линейного расширения; металлы более пластичные и менее твердые; обладают хорошей электрической проводимостью.

Ионные кристаллы – это достаточно сложные по составу кристаллы, состоящие из элементов различной валентности. Между элементами происходит такое перераспределение электронов, при котором электроположительный элемент теряет свои валентные электроны и превращается в положительный ион, а электроотрицательный – приобретает электроны, достраивая свою валентную зону до устойчивой конфигурации (как у инертных газов). Пример такого ионного кристалла является оксид железа FeO, решетка которого состоит из отрицательно заряженных ионов кислорода и положительно заряженных ионов железа.

Величина энергии связи кристаллов с ионным типом связи близка к энергии связи в ковалентных кристаллах и превышает энергию металлических связей и, тем более, энергию молекулярных связей.

Вопросы для самопроверки

1. Перечислите основные типы связей между атомами и молекулами в кристаллах.
2. Какие причины вызывают появление сил Ван-дер-Ваальса в кристаллах?
3. Выпишите уравнение Ван-дер-Ваальса и объясните происхождение констант, определяющих силу взаимодействия между атомами.
4. Опишите процесс возникновения сил Ван-дер-Ваальса между двумя атомами водорода.
5. Дайте определение термину «дисперсионные силы».
6. Выпишите равенство, определяющее энергию нулевых колебаний электронных оболочек атомов, связанных дисперсионными силами.
7. Как зависят дисперсионные силы от расстояния?
8. Какие основные силы действуют между ионами в ионных кристаллах?
9. Выпишите уравнение Борна для энергии взаимодействия между ионами в ионных кристаллах.
10. Получите выражение для расчета степени потенциала отталкивания в формуле Борна через коэффициент сжимаемости и постоянную Моделунга.
11. Какова природа сил отталкивания, возникающих между соседними ионами с зарядами противоположной полярности в ионных кристаллах?
12. Что представляет собой ковалентная связь?
13. Чем обусловлена связь между атомами в кристаллах металлов?
14. Связь какого типа является наиболее прочной?
15. Перечислите разновидности кристаллов согласно их классификации по типам связи.

ГЛАВА 4. МЕТАЛЛЫ: ПЕРЕНОС ЗАРЯДОВ И СВЯЗАННЫЕ С НИМ ЭФФЕКТЫ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ МОДЕЛЕЙ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Металлы – наиболее распространенный класс материалов, образованных из атомов одного сорта. Почти $\frac{3}{4}$ всех элементов таблицы Менделеева в конденсированном состоянии являются металлами. Для них характерны высокие электропроводность, теплопроводность и пластичность, непрозрачность для электромагнитных волн оптического (видимого и инфракрасного) диапазона.

Если обратиться к периодической таблице Менделеева, то можно сказать, что металлические свойства становятся все менее выраженными при продвижении слева направо и снизу вверх. Таким образом, металлы располагаются преимущественно в левой нижней части таблицы. Это можно объяснить за счет того, что потенциал ионизации атомов данного ряда растет слева направо, и поэтому отрыв металлического электрона требует большей энергии. С другой стороны, возможность образования металлической связи увеличивается с ростом главного квантового числа.

Однако резкую границу же между металлами и неметаллами провести невозможно. Например, все элементы первых 3-х групп (за исключением водорода и бора) и все элементы переходных групп, безусловно, являются металлами, а все галогены и благородные газы – неметаллами. Но в 4-ой, 5-ой и 6-ой группах таблицы Менделеева имеются как неметаллические элементы – диэлектрики (углерод в алмазной модификации, азот, фосфор, кислород, сера), так и элементы, по свойствам промежуточные между металлами и неметаллами (кремний, германий, селен, теллур, сурьма, висмут, олово в α -фазе), и, наконец, несомненно, металлические элементы (олово в β -фазе, свинец). Многие из неметаллических элементов переходят в металлы при высоком давлении.

Ярко выраженными свойствами обладают щелочные металлы (Na и другие элементы 1-ой группы), благородные металлы (Cu, Ag, Au) и переходные металлы. В свою очередь, переходные металлы разбиваются на несколько групп, называемых в соответствии с тем, какая электронная оболочка у них оказывается незаполненной. 1-я группа переходных металлов ($3d$ -металлов) начинается со скандия и заканчивается никелем. Вторая группа ($4d$ -металлы) начинается с иттрия и заканчивается палладием. Третья группа ($5d$ -металлы) – от гафния до платины. Особая переходная группа – это редкие земли ($4f$ -металлы). К ним относится ряд

элементов, в начале которого находится церий, а в конце – лютеций. У элементов этого ряда незаполненной оказывается $4f$ -оболочка. Металлы также образуются из группы элементов, называемых актиноидами (заполняется $6d$ -оболочка или $5f$ -оболочка). Все актиноиды являются радиоактивными элементами.

Характерным является то, что валентные электроны в металле принадлежат всему кристаллу. Это приводит к отсутствию ярко выраженных направленных связей, что отличает металлы от полупроводников и диэлектриков с ковалентными направленными связями между атомами (например, алмаз, кремний, германий и т.д.). Отсутствие таких связей в металлах приводит к тому, что силовые поля в них имеют почти сферическую симметрию, в результате чего атомы металла оказываются плотно упакованными.

Наиболее распространены среди металлов гексагональные плотно упакованные (ГПУ) и гранцентрированные кубические (ГЦК) решетки с координационным числом (КЧ), равным 12, и объемно-центрированная кубическая (ОЦК) решетка с КЧ = 8.

В строении металлов проявляется периодический закон. В нормальных условиях все щелочные металлы имеют ОЦК решетку, благородные металлы (Cu, Ag, Au) – ГЦК решетку. Металлы 2-ой группы таблицы Менделеева с достроенными внутренними электронными оболочками (Be, Mg, Zn, Cd) имеют ГПУ решетку. У ртути (Hg), наиболее тяжелого элемента 2-ой группы с заполненными внутренними оболочками, оказывается простая ромбоэдрическая решетка с КЧ = 6. Два из металлов 2-ой группы (Ca и Sr), у которых внутренняя оболочка не заполнена, имеют ГЦК-решетку, но при $T = 450$ °С превращаются в β -модификацию с ГПУ решеткой, а в присутствии некоторых примесей имеют ОЦК решетку.

Области образования определенных структур расположены в таблице Менделеева практически вертикально, т.е. определенная кристаллическая структура соответствует примерно одинаковому числу $s + d$ -электронов на атом. В конце 1-ой переходной группы (Mn, Fe, Co) это правило не соблюдается (видимо, в связи с антиферромагнетизмом и магнетизмом этих элементов).

Мерой связи атомов в решетке можно считать упругие константы, теплоту сублимации, температуру плавления. Если рассматривать нормальные металлы, то в пределах одной группы таблицы Менделеева с увеличением атомного номера все характеристики прочности связи уменьшаются. Но при приближении к переходной группе четкой картины

уже нет. В 5-ой группе и далее все характеристики уже растут с увеличением атомного номера. В группе благородных металлов характеристики практически неизменны, но в группе 2Б (Zn, Cd, Hg) характеристики уменьшаются с ростом атомного радиуса. То, что прочность связи у нормальных металлов уменьшается с ростом атомного номера и атомного радиуса, а у переходных металлов, начиная с 5-ой группы, прочность связи возрастает с увеличением атомного номера, несмотря на рост атомного радиуса, объясняется участием *d*-электронов в межатомном взаимодействии.

Многие физические свойства металлов могут быть объяснены на базе достаточно простых теоретических моделей, среди которых модель свободных электронов долгое время была наиболее плодотворной. Несмотря на то, что ряд физических эффектов она так и не позволила объяснить, мы рассмотрим здесь ее с целью демонстрации эффективности теоретических подходов в изучении физических явлений.

Сначала отметим, что металлы, в отличие от неметаллических кристаллов, обладают очень большой электропроводностью и очень большой теплопроводностью. Это характерная особенность металлов. Проводимость мы будем обозначать буквой σ ; теплопроводность – буквой κ . Эти величины мы определим следующим образом. Обозначим через j_i электрический ток (плотность тока) в металле, пропорциональный градиенту потенциала dV/dx ; через j_q – плотность теплового тока, пропорциональную градиенту температуры dT/dx :

$$j_i = -\sigma \frac{dV}{dx}, \quad (4.1)$$

$$j_q = -\kappa \frac{dT}{dx}. \quad (4.2)$$

Уравнение (4.2) имеет место в случае, когда внешнего электрического поля нет. Знак «минус» перед правой частью уравнения (4.2) означает, что поток тепла (т.е. кинетическая энергия, переносимая электронами) направлен в сторону, противоположную градиенту температуры. Иначе говоря, тепло переносится от более нагретой к менее нагретой части кристалла.

Уравнение (4.1), наоборот, относится к случаю, когда металл находится в электрическом поле и когда при этом температура во всем кристалле одинакова, т.е. градиент температуры всюду равен нулю ($dT/dx = 0$). Напомним, что

$$-\frac{dV}{dx} = E, \quad (4.3)$$

где E – напряженность электрического поля, тогда, подставляя (4.3) в (4.1), мы приходим к равенству:

$$j_i = \sigma E, \quad (4.4)$$

представляющему (при σ , не зависящем от E) закон Ома. Коэффициенты σ и κ в (4.1) и (4.2) могут быть вычислены с помощью теоретической модели.

Одной из первых теоретических моделей для объяснения ряда физических свойств металлов была модель свободных электронов (МСЭ). Она предполагает отсутствие взаимодействия внешних электронов атомов металла, являющихся свободными носителями заряда, с неоднородным электрическим полем, создаваемым в объеме металла ионными остовами. Конечно, такое предположение является крайней идеализацией, поскольку поле каждого ионного остова сферически симметрично и электрическое поле всей совокупности ионных остовов обязательно будет неоднородным. В МСЭ считается также, что электроны не взаимодействуют друг с другом (модель независимых электронов), что, на первый взгляд, также кажется не соответствующим действительности. Тем не менее, МСЭ дает удивительно хорошее описание для многих физических процессов, происходящих в металлах.

Основные теории МСЭ связаны с именами Друде, Лоренца и Зоммерфельда.

4.1. Классическая теория металлов Друде – Лоренца

Данная теория была создана в 1900 г. Ее можно назвать теорией почти свободных электронов, построенной в рамках классической физики. В ней свобода электронов ограничена лишь тем, что они испытывают столкновения с ионными остовами. Основные предположения были сформулированы следующим образом:

1. Совокупность внешних электронов атомов металла (валентных электронов) представляет собой газ независимых электронов. В интервалах между столкновениями друг с другом и ионными остовами они не испытывают никаких других взаимодействий. В отсутствие электромагнитных внешних полей электрон движется по прямой линии

с постоянной скоростью до очередного столкновения. В присутствии внешних полей электрон движется, испытывая воздействие только с этими полями. При этом не рассматриваются неоднородные поля, индуцированные ионными остовами и другими электронами.

2. Столкновения представляются как мгновенные события, внезапно меняющие скорость электронов. При этом считается не важным, происходит ли столкновение с ионным остовом или другим электроном. Достаточно предположить существование какого-то механизма рассеяния, не вдаваясь в подробности (Друде предполагал отталкивание от сердцевин непроницаемых ионов).

3. В единицу времени электрон испытывает столкновение с вероятностью $W \sim 1/\tau$, где τ – время релаксации, независящее от пространственного положения электрона и его скорости. За время dt вероятность столкновения определяется соотношением $W \sim dt/\tau$.

4. Электрон приходит в состояние теплового равновесия со своим окружением исключительно благодаря столкновениям. Последние поддерживают локальное термодинамическое равновесие чрезвычайно простым способом – скорость электрона после столкновения не зависит от скорости до него, она направлена случайным образом и соответствует температуре в данной локальной области.

Теория Друде – Лоренца позволила объяснить закон Ома – пропорциональность между током, протекающим через проводник, и падением напряжения на проводнике ($U = I \cdot R$). Этот закон позволяет оценить величину сопротивления проводника протекающему току. Для того чтобы избавиться от необходимости ссылаться на форму проводника, вводится характеристика, определяемая однозначно для каждого материала – удельное сопротивление ρ . Данная характеристика определяется как коэффициент пропорциональности между напряженностью электрического поля \vec{E} в некоторой точке металлического образца и соответствующей плотностью тока \vec{j}_i . Величина, обратная удельному сопротивлению, называется проводимостью, $\sigma = 1/\rho$.

Выражение для проводимости находится из следующих равенств. Плотность тока пропорциональна средней скорости дрейфового движения электронов, $\vec{j}_i = -nev$, где n – концентрация свободных электронов в образце. Ускорение, получаемое электроном в электрическом поле, определяется равенством $d\vec{v}/dt = -e\vec{E}/m$. Интегрирование последнего выражения дает формулу для средней скорости, $\vec{v}_{\text{ср}} = -e\vec{E}\tau/m$, где τ – время свободного движения электрона (время релаксации).

Подставив значение средней скорости в формулу для плотности тока:

$$\vec{j}_i = (ne^2\tau/m) \cdot \vec{E} = \sigma \vec{E}, \quad (4.5)$$

находим выражение для проводимости образца:

$$\sigma = (ne^2\tau/m). \quad (4.6)$$

Зная ρ , время релаксации τ можно оценить из данных эксперимента:

$$\tau = \frac{m}{\rho ne^2}. \quad (4.7)$$

Длина свободного пробега электрона между столкновениями определяется равенством $\lambda = v_{\text{ср}}\tau$, где, в соответствии с законами классической статистики:

$$v_{\text{н\ddot{o}}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \sim 10^7 \text{ см/с}.$$

Следовательно, проводимость будет определяться равенством:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\lambda}{mv_{\text{н\ddot{o}}}} = \frac{ne^2\lambda}{2\sqrt{3k_B m T}}. \quad (4.8)$$

Эффективность рассматриваемой теории может быть оценена путем сопоставления рассчитанных значений плотности электронов проводимости в наиболее распространенных металлах с их значениями, которые могут быть определены из электронной структуры соответствующих элементов.

С одной стороны, плотности электронов проводимости могут быть определены из формулы (4.8) при известной величине длины свободного пробега λ или времени релаксации τ .

С другой стороны известно, что число атомов на один моль вещества равно $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$. Известно также число валентных электронов Z у каждого атома металла на 1 моль. Зная плотность металла ρ_m и атомный вес элемента A , можно найти число молей в кубическом сантиметре данного материала. Считая, что все валентные электроны являются электронами проводимости, их плотность определим равенством:

$$n = \frac{N_A Z \rho_m}{A}. \quad (4.9)$$

Расчитанные по модели Друде – Лоренца плотности электронов приведены в табл. 1.1.

Таблица 4.1

Электронные плотности и удельные сопротивления (в мкОм · см)
некоторых металлических элементов

Элемент	Z	$n, 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$r_s, \text{ \AA}$	r_s/a_0	$\rho, 77 \text{ К}$	$\rho, 273 \text{ К}$
Al	3	18,1	1,1	2,07	0,3	2,45
Cu	1	8,47	1,41	2,67	0,2	1,56
Fe	2	17,0	1,12	2,12	0,66	8,9
Ag	1	5,86	1,6	3,02	0,3	1,51
Au	1	5,9	1,59	3,01	0,5	2,04

Кроме плотностей электронов проводимости n , в табл. 4.1 также приведены: 1) величины радиусов сфер r_s , объем каждой из которых равен объему, приходящемуся на один электрон проводимости (в ангстремах); 2) отношение r_s/a_0 , где $a_0 = \hbar^2 / (me^2) = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ – боровский радиус. Время релаксации (τ) по теории Друде – Лоренца для металлов, указанных в табл. 4.1, оказывается равным $10^{-14} - 10^{-15} \text{ с}$, а длина свободного пробега – $1 - 10 \text{ \AA}$. Однако впоследствии выяснилось, что для очень чистых металлов величина λ может составлять порядка $1 - 10 \text{ см}$, что было непонятно с точки зрения теории Друде.

Наиболее впечатляющим успехом модели Друде – Лоренца явилось объяснение эмпирического закона Видемана и Франца (1853 г.). Этот закон утверждает, что отношение теплопроводности к электропроводности, κ/σ , для большинства металлов прямо пропорционально температуре, причем коэффициент пропорциональности с достаточной точностью одинаков для всех металлов. Эта закономерность видна из табл. 4.2, где наряду с теплопроводностью приведены экспериментальные значения чисел Лоренца $\kappa/(\sigma T)$, причем теплопроводность представлена в Вт/(см · К), а числа Лоренца – в Вт · Ом/К².

Экспериментальные значения коэффициента теплопроводности
и числа Лоренца

Элемент	273 К		373 К	
	κ	κ/(σT)	κ	κ/(σT)
Al	2.38	2.14	2.30	2.19
Cu	3.85	2.20	3.82	2.29
Fe	0.80	2.61	0.73	2.88
Ag	4.18	2.31	4.17	2.38
Au	3.1	2.32	3.1	2.36

В модели Друде – Лоренца предполагается, что основная часть теплового потока в металле переносится электронами проводимости. Это предположение основывается на том факте, что металлы проводят тепло лучше, чем диэлектрики. В соответствии с законом Ж. Фурье поток тепла пропорционален и противоположно направлен градиенту температуры:

$$j_q = -\kappa \cdot \vec{\nabla} T, \quad (4.10)$$

где κ – коэффициент теплопроводности. Рассматривая пример одномерного случая с ниспадающим вдоль оси x распределением температуры, получаем поток тепла

$$j_q = \frac{nv_x}{2} [E_{T(x-v \cdot \tau)} - E_{T(x+v \cdot \tau)}],$$

где $E_{T(x-v \cdot \tau)}$ и $E_{T(x+v \cdot \tau)}$ – средняя энергия электронов в точках $(x - v \cdot \tau)$ и $(x + v \cdot \tau)$.

Если изменение температуры на расстоянии длины свободного пробега $\lambda = v\tau$ очень мало, то

$$j_q = nv_x^2 \tau \left(\frac{dE}{dT} \right) \left(- \frac{dT}{dx} \right).$$

Поскольку $\langle v_x^2 \rangle = (1/3)v^2$ и

$$n \frac{dE}{dT} = \frac{N}{V} \frac{dE}{dT} = \frac{1}{V} \frac{dU}{dT} = C_v,$$

где U – свободная энергия, C_v – электронная удельная теплоемкость, то имеем

$$j_q = \frac{1}{3} v^2 \tau C_v (-\nabla T) \quad (4.11)$$

или

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau C_v = \frac{1}{3} \lambda v C_v. \quad (4.12)$$

Поделив на выражение для электропроводности, получаем

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{1}{3} \frac{C_v m v^2}{n e^2}. \quad (4.13)$$

В рамках классического идеального газа Друде и Лоренц полагали:

$$\frac{m v^2}{2} = \frac{3}{2} k_B T, \quad C_v = \frac{3}{2} n k_B.$$

Это дает

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e^2} \right)^2. \quad (4.14)$$

Таким образом, по модели Друде – Лоренца получается, что величина $\kappa/(\sigma T)$ зависит только от фундаментальных постоянных в полном соответствии с законом Видемана – Франца. Однако величина $\kappa/(\sigma T) \sim 1 \cdot 10^{-8}$ Вт · Ом/К² оказывается вдвое меньше экспериментальных значений.

Здесь следует отметить, что в первоначальном варианте расчетов Друде ошибся в два раза в электропроводности, поэтому найденное им значение $\kappa/(\sigma T) \sim 2,22 \cdot 10^{-8}$ Вт · Ом/К² оказалось в превосходном согласии с экспериментом. Это оказалось возможным благодаря случайности – произошла взаимная компенсация ошибок в величинах C_v и v^2 примерно в 100 раз каждая.

Результаты теории Друде – Лоренца по эффекту Холла

Одной из характеристик металла, не зависящей от времени релаксации τ , является коэффициент Холла. Эксперимент по наблюдению эффекта Холла сводится к следующему. К проводнику, расположенному, например, вдоль оси x , приложено продольное электрическое поле $E = E_x$, вызывающее появление в проводнике электрического тока j_x . Одновременно с электрическим полем на проводник действует магнитное поле вдоль оси z – $H = H_z$. Магнитное поле H отклоняет движение электронов в отрицательном направлении оси y за счет силы Лоренца

$$\vec{F}_L = -\frac{e}{c}[\mathbf{v} \cdot \mathbf{H}].$$

Скапливаясь на границе проводника в направлении y , электроны будут создавать электрическое поле, противодействующее накоплению заряда. В равновесии это поле должно скомпенсировать силу Лоренца, поэтому

$$-neE_y = \frac{j_x}{c}H,$$

откуда

$$E_y = -\frac{1}{nec} j_x H = R_H j_x H. \quad (4.15)$$

Получаем, что коэффициент Холла

$$R_H = -\frac{1}{nec} \quad (4.16)$$

должен быть отрицательным и не зависеть от каких-либо параметров, за исключением концентрации носителей.

Проведенные измерения (особо чистые вещества, низкие температуры) показали, что найденные из эксперимента величины концентрации свободных электронов (n) для щелочных (одновалентных) металлов оказались близкими к концентрации n_0 , соответствующей одному электрону на атом. Однако у благородных металлов (также одновалентных) отношение n/n_0 оказалось отличным от единицы ($n/n_0 = 1,3-1,5$). Значительно большие отклонения значений n/n_0

были обнаружены для металлов двухвалентных Be и Mg ($n/n_0 = 0,2-0,4$). Как видно, для этой группы металлов коэффициент Холла оказался положительным. Кроме того, такие измерения выявили для ряда металлов зависимость R_H от величины магнитного поля. Например, у трехвалентных Al и In коэффициент R_H меняет знак так, что при достаточно сильных магнитных полях $n/n_0 = -0,3$.

Итак, реальные измерения показали, что модель Друде-Лоренца не объясняет для ряда металлов отличие измеренного значения n от n_0 , соответствующего валентности атомов этих металлов. Модель Друде – Лоренца также не объясняет положительного знака R_H для некоторых металлов (в этой модели положительного знака вообще не может быть) и не согласуется с обнаруженной зависимостью R_H от H .

Другой крупной неудачей модели Друде – Лоренца является попытка объяснения результатов экспериментов по теплоемкости металлов.

Действительно, согласно классической статистике, которой должен подчиняться газ свободных электронов, на каждую степень свободы должна приходиться энергия $k_B T/2$. Это означает, что теплоемкость (как производная энергии по температуре) должна быть равна

$$C = \frac{\delta U}{\delta T} = \frac{3}{2} k_B. \quad (4.17)$$

Но оказалось, что экспериментальные данные существенно расходятся с предсказаниями модели. Теплоемкость электронной подсистемы оказалась зависящей от температуры (пропорционально T), причем ее величина, например, при комнатной температуре была меньше предсказываемой на два порядка.

Таким образом, модель свободных электронов Друде – Лоренца, несмотря на явную упрощенность, оказалась в состоянии качественно объяснить некоторые экспериментальные данные по энергии связи, электропроводности (щелочных металлов), теплопроводности, закон Видемана – Франца и т.д. Однако при сопоставлении с экспериментальными данными выявились и существенные расхождения: положительный знак коэффициента Холла, зависимость магнитосопротивления от величины магнитного поля, температурные зависимости характеристик и т.д. Было очевидно, что классическая физика не может описывать явления, связанные с микроскопическими частицами (такими, как электрон).

4.2. Теория металлов Зоммерфельда

Она была создана в 1928 году и представляет собой квантовую модель газа свободных и независимых электронов Ферми.

Зоммерфельд, как и Друде, рассматривал совокупность свободных электронов в металлах как электронный газ. Но, по Зоммерфельду, этот газ представляет собой коллектив частиц, поведение которого качественно отличается от поведения отдельных частиц и описывается статистическими закономерностями. Считалось, что по характеру поведения в коллективе электроны соответствуют фермионам, т.е. частицам с полуцелым спином (к таким частицам относятся также протоны и нейтроны). Фермионы имеют свойство, согласно которому в одном и том же квантовом состоянии не может находиться более одного однотипного фермиона, т.е. эти частицы в коллективе являются «индивидуалистами», стремятся к «уединению».

Отметим здесь, что в микромире есть также микрочастицы, называемые бозонами. Бозоны имеют целочисленный спин. Они стремятся к объединению в одном и том же состоянии.

Поведение микрочастиц зависит от соотношения между числом частиц N и числом состояний G , в которых данный вид частиц может находиться. Например, если

$$(N/G) \ll 1, \quad (4.18)$$

то вероятность встречи частиц в одном состоянии будет мала, поскольку число свободных состояний гораздо больше числа самих частиц, $G \gg N$. В таком случае каждая частица имеет «полную свободу» выбора состояния, и отличить фермионы от бозонов практически невозможно.

При условии $(N/G) \approx 1$ проблема выбора появляется, и проявляется специфика частиц. Такие коллективы называют вырожденными. Они могут возникать в квантовых объектах, для которых количество состояний G конечно в связи с дискретным характером изменения их параметров.

В отличие от квантовых объектов, параметры состояния классических объектов изменяются непрерывно, и для них число состояний G бесконечно велико. Здесь нет проблемы выбора. Это невырожденные коллективы.

Электроны проводимости в металле, являясь фермионами, подчиняются квантовой статистике Ферми – Дирака, в которой функция распределения по скоростям имеет вид:

$$f_F(v) = 4\pi^3 \left(\frac{m}{\hbar}\right)^2 \cdot \left\{ \exp\left(\frac{(mv^2/2) - k_B T_0}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1}. \quad (4.19)$$

В последнем равенстве T_0 выбирается из условия нормировки и составляет обычно десятки тысяч градусов.

В другой записи распределение Ферми – Дирака представляется равенством:

$$f_F(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1}, \quad (4.20)$$

где μ – химический потенциал, величина, зависящая от энергии (очень слабо) и определяемая из условия, чтобы полное число частиц равнялось N . При абсолютном нуле ($T = 0$) $\mu = E_F$ – энергии Ферми, т.е. энергии наиболее высокого заполненного уровня. При всех температурах $f_F(E) = 1/2$ при $E = \mu$. При $(E - \mu) \gg k_B T$ распределение Ферми переходит в бoльцмановское или максвелловское распределение $f_B(E) = A \cdot \exp[(\mu - E)/k_B T]$.

В остальном Зоммерфельд использовал основные положения теории Друде – Лоренца.

В результате применения квантовой статистики Зоммерфельд получил выражение для электропроводности

$$\sigma = \frac{n_0 e^2 \bar{\lambda}_F}{m v_F}, \quad (4.21)$$

где $\bar{\lambda}_F$ и v_F – средняя длина свободного пробега электронов, обладающих энергией Ферми, и их скорость, соответственно.

Формула (4.21) аналогична соответствующей формуле классической теории Друде, но по смыслу существенно от нее отличается. В знаменателе вместо средней скорости теплового движения электронов стоит не зависящая от температуры скорость электронов, обладающих энергией Ферми

$$v_F = \sqrt{2E_F / m} \sim 10^6 \text{ м/с}. \quad (4.22)$$

Величина этой скорости весьма велика, что совершенно необъяснимо с позиций классической теории, согласно которой при абсолютном нуле температуры всякое движение замирает. Данный факт подчеркивает, что энергия Ферми имеет чисто квантовый характер и не является энергией теплового движения электронов.

В формуле (4.21) величиной, зависящей от температуры, оказывается только средняя длина свободного пробега электронов $\bar{\lambda}_F$. Для получения реальных значений электропроводности необходимо, как и в теории Друде, предположить, что ее величина составляет сотни межатомных расстояний в кристаллической решетке.

Оказалось, что температурную зависимость и большое значение $\bar{\lambda}_F$ и, соответственно, σ можно объяснить, предположив, что электроны не рассеиваются неподвижным упорядоченным распределением ионов решетки металла. Тогда $\bar{\lambda}_F$ может быть обусловлена рассеянием на дефектах кристаллического строения (атомах примесей, междоузельных атомах и вакансиях, дислокациях, границах зерен и двойниковых прослоек и т.д.), не зависящем от температуры, и рассеянием на фононах, зависящем от температуры.

Первый из указанных факторов определяет постоянное значение проводимости (удельного сопротивления) при низких температурах (менее 20 К). С повышением же температуры возрастает роль фононного рассеяния, уменьшающего $\bar{\lambda}_F$ и σ .

Закон Видемана – Франца у Зоммерфельда представлен равенством:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T.$$

Различие оказалось лишь в множителе: у Зоммерфельда $\pi^2/3 \cong 3,3$; по модели Друде – Лоренца – 2.

Но в целом, анализируя основные результаты, полученные с помощью теории Зоммерфельда, можно прийти к выводу, что использование статистики Ферми – Дирака влияет лишь на те предсказания модели Друде, для получения которых необходимо знать распределение электронов по скоростям. Так как в обоих рассмотренных моделях не учитывалось влияние периодического потенциала ионных остовов, с их помощью оказалось невозможным описать ряд важных для практики физических свойств металлов.

Большой неудачей теории Друде – Лоренца явилось решение задачи о теплоемкости металлов. Теперь известно, что теплоемкость металла складывается из двух слагаемых: теплоемкости, обусловленной тепловыми колебаниями атомов решетки, и теплоемкости электронного газа. Эту последнюю величину, отнесенную к единице объема, обозначают через C_V . Она определяется из температурной зависимости \bar{W} – полной энергии электронного газа, также отнесенной к единице объема (т.е. суммой кинетических энергий всех электронов, заключенных в одном кубическом сантиметре металла). По определению

$$C_V = \frac{d\bar{W}}{dT}. \quad (4.23)$$

Следовательно, удельная теплоемкость электронного газа при постоянном объеме (C_V) показывает, с какой быстротой увеличивается полная энергия электронного газа при повышении температуры.

Согласно классической теории, которая приписывает электронному газу все свойства обычного идеального газа, мы имеем

$$\bar{W} = \frac{3}{2} N_0 k T, \quad (4.24)$$

и, следовательно,

$$C_V = \frac{d}{dT} \left(\frac{3}{2} n_0 k T \right) = \frac{3}{2} n_0 k. \quad (4.25)$$

Но, согласно экспериментальным данным, почти вся теплоемкость металла исчерпывается теплоемкостью решетки, так что на долю электронного газа почти ничего не остается. Это значит, что n_0 в (4.25) должно быть достаточно малым. Но тогда проводимость σ , в которую входит n_0 , оказывается слишком малой. В реальных экспериментах теплоемкость возрастает с повышением температуры от нуля (при температуре абсолютного нуля) до ее классического значения (при достаточно высоких температурах).

Помимо того, что МСЭ не объясняет положительного знака коэффициента Холла, зависимости характеристик металлов от температуры и от величин магнитных и электрических полей, а также от ориентации образцов, эта модель не объясняет: оптических свойств (цвет металлов), величину кубического члена в теплоемкости. Имеется и ряд принципиальных трудностей. Например, модель не позволяет ответить на вопрос о том, чем определяется число электронов проводимости. Почему некоторые элементы не являются металлами.

К настоящему времени развита зонная модель твердого тела, позволяющая полно и последовательно описать не только свойства металлов, но и веществ, которые принято называть неметаллами. В первую очередь – это полупроводники. Но зонная модель хорошо также описывает ряд свойств диэлектриков (например, оптические свойства). Прежде чем перейти к рассмотрению этой модели, необходимо познакомиться с основами квантовой теории. Именно этому и будут посвящены следующие два раздела данного учебного пособия.

Вопросы для самопроверки

1. Дайте определения терминам «проводимость» и «теплопроводность» кристалла.
2. Сформулируйте основные положения модели свободных электронов, развитой для объяснения электропроводности и теплопроводности металлов.
3. Перечислите основные положения теории металлов, развитой Друде и Лоренцем.
4. Перечислите примеры, в которых теория Друде – Лоренца имела успех.
5. Укажите проблемы, при решении которых теория Друде – Лоренца потерпела поражение.
6. В чем причины неудач теории Друде – Лоренца?
7. Что нового было привнесено в модель свободных электронов Зоммерфельдом?
8. Дайте формулировку закона Видемана – Франца.
9. Дайте краткое описание эксперимента по наблюдению эффекта Холла.
10. По какому принципу осуществляется деление микрочастиц на фермионы и бозоны?
11. Напишите формулу для функции распределения электронов по скоростям, подчиняющуюся статистике Ферми – Дирака.
12. Дайте определение энергии Ферми.
13. Чем определяется длина свободного пробега электрона в металле?
14. Как зависит проводимость металлов от температуры и чем определяется эта зависимость?
15. Как рассчитывается удельная электронная теплоемкость металлов по классической теории Друде – Лоренца и по модели Зоммерфельда?

ГЛАВА 5. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

По электротранспортным свойствам вещества делятся на три основных класса: проводники, полупроводники и диэлектрики. Каждый из этих видов твердых тел в той или другой степени может проводить ток, но механизмы электропроводности у них различны и зависят от многих факторов. Для сознательного управления проводимостью твердых тел путем изменения внешних условий (температуры, внешних электрических и магнитных полей и т.д.) необходимо учитывать квантово-механические характеристики носителей заряда. Последнее невозможно без знаний квантовых основ строения твердых тел. Современная физика рассматривает строение вещества на основе квантово-механических представлений, открытых и сформулированных в начале XX в. Большинство современных технологий, объединяемых понятием нанотехнологии, самым непосредственным образом опирается на эти представления. В основе современной физики микромира лежит ряд основополагающих принципов, из которых наиболее фундаментальными являются:

- 1) принцип корпускулярно-волнового дуализма (впервые указал де Бройль, затем Шредингер предложил волновое уравнение);
- 2) принцип суперпозиции состояний;
- 3) принцип неопределенности (Гейзенберг);
- 4) принцип неразличимости микрочастиц (привел к принципу Паули).

Ниже мы коротко рассмотрим содержание этих принципов и их влияние на общую картину микромира.

5.1. Фундаментальные принципы квантовой механики

Атомы состоят из положительно заряженных ядер, окруженных электронными оболочками. Электроны относятся к категории микрочастиц, которые подчиняются принципу корпускулярно-волнового дуализма (т.е. обладают как свойствами частицы, так и свойствами волны). Впервые на этот принцип указал де Бройль. В 1923 году он предположил, что в некоторых физических экспериментах движение любой достаточно малой частицы, имеющей импульс p , может описываться как движение волны, длина которой определяется равенством:

$$\lambda = h / p, \quad (5.1)$$

где постоянная Планка $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с.

Гипотеза де Бройля о наличии волновых свойств у электрона была подтверждена в 1927 году в экспериментах Дэвиссона и Джермера по дифракции электронов на поверхности кристаллов. Оказалось, что электроны дифрагируют, подчиняясь условию максимумов, как при дифракции рентгеновских лучей (закон Брэгга – Вульфа (рис. 5.1)):

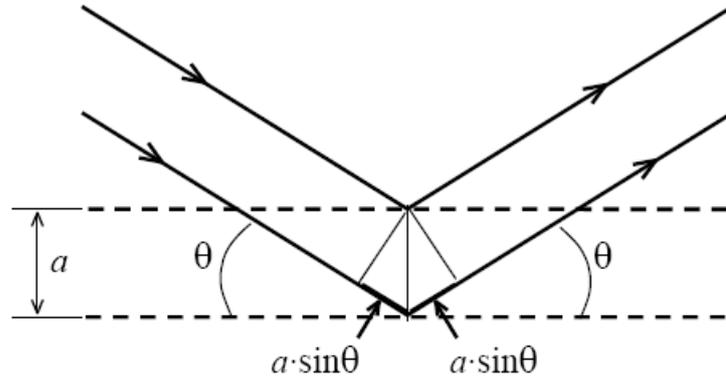


Рис. 5.1. Дифракция электронов на поверхностных атомных слоях кристалла

Оказалось, что если пучок электронов с энергией 15 эВ падает на поверхность кристалла, параллельную какой-либо кристаллографической плоскости, то при некоторых углах падения этот пучок почти полностью отражается от поверхности кристалла, подобно лучу света от зеркальной поверхности. Дифракционные максимумы определяются равенством:

$$a \cdot \sin \theta = \frac{n\lambda}{2}. \quad (5.2)$$

Этот экспериментальный результат явно показывает, что электрон проявляет волновые свойства. Однако существует множество экспериментальных ситуаций, в которых движение электрона может описываться как движение малой частицы.

Одним из самых удивительных проявлений волновых свойств микрочастиц являются соотношения неопределенности, предложенные в 1927 году Гейзенбергом:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}, \quad \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{h}{2\pi}, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{h}{2\pi}. \quad (5.3)$$

Из этих соотношений следует, что чем выше точность определения координаты частицы (чем меньше величины Δx , Δy и Δz), тем с большей

неточностью будет определяться ее импульс (тем больше величины Δp_x , Δp_y и Δp_z). Фундаментальное утверждение о невозможности одновременно определить координату и импульс квантовой частицы составляет *принцип неопределенности Гейзенберга*.

Указанием на существование принципа неопределенности явились результаты эксперимента по прохождению света через узкую щель (рис. 5.2). В случае, когда щель имеет ширину Δx , сравнимую с длиной волны света λ , то, в соответствии с принципом Гюйгенса, каждая точка волнового фронта оказывается источником вторичной волны. Волны, исходящие из разных точек в плоскости щели, интерферируют между собой, образуя на экране некоторое распределение интенсивностей. Условие первого минимума в этом распределении будет определяться равенством:

$$\frac{\Delta x}{2} \sin \beta = \frac{\lambda}{2},$$

из которого следует, что

$$\sin \beta = \frac{\lambda}{\Delta x}. \quad (5.4)$$

Из последнего равенства видно, что угловая ширина центрального максимума оказывается тем шире, чем уже щель.

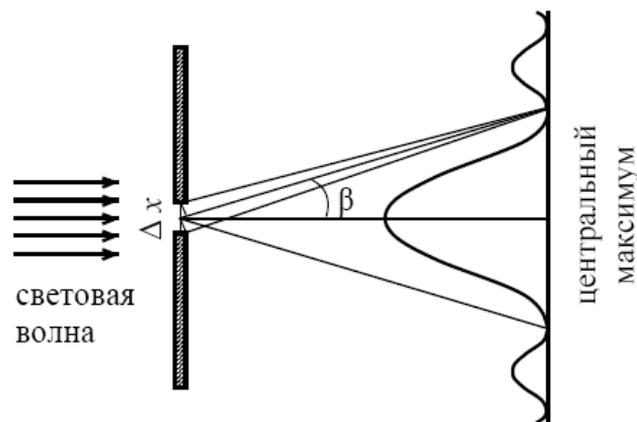


Рис. 5.2. Интерференционная картина, возникающая на экране при прохождении света через узкую щель

Самым удивительным оказывается тот факт, что, даже если мы ослабим пучок света до уровня, при котором поток будет состоять из отдельных квантов, все равно на экране будет формироваться интерференционная картина, т.е. даже отдельные кванты дают такую картину.

Каким-то непостижимым образом они друг с другом складываются, хотя испускаются отдельно.

Оказывается, что если проделать то же самое не для квантов, а для электронов, то картина будет очень похожая на ту которая была изображена на рис. 5.2. Если направить достаточно много электронов, то они также будут давать на экране интерференционную картину.

Принцип неопределенности Гейзенберга можно также представить в другом виде:

$$\Delta p \cdot \Delta x = m \Delta v \Delta x = m \Delta v \frac{\Delta x}{\Delta t} \Delta t = m v \Delta v \Delta t = \Delta \left(\frac{mv^2}{2} \right) \cdot \Delta t = \Delta E \cdot \Delta t \geq h. \quad (5.5)$$

Значит, для того чтобы абсолютно точно указать энергию какого-либо состояния системы ($\Delta E = 0$), необходимо, чтобы это состояние существовало бесконечно долго.

Таким образом, принцип неопределенности является следствием волновых свойств микрочастиц и отражает попытки физиков описать поведение микрочастиц с помощью характеристик, используемых в макромире (импульс, координата).

Поскольку при описании микрочастиц их состояние можно охарактеризовать лишь с определенной долей точности, возникла потребность в разработке нового математического аппарата и использовании новых теоретических подходов. Эти подходы должны были учитывать то, что описание движения микрочастиц должно носить вероятностный характер.

В основе математического аппарата квантовой механики лежит утверждение о том, что состояния физических объектов могут быть описаны некоторой функцией координат, $\Psi(q)$ (действительной или комплексной), квадрат модуля которой, $|\Psi(q)|^2 dq$, определяет вероятность того, что измерение даст значения координат в объеме конфигурационного пространства dq (здесь введены обозначения: q – совокупность координат квантовой системы; dq – элемент конфигурационного пространства системы (произведение дифференциалов координат)).

Функцию $\Psi(q)$ называют волновой функцией системы. Она должна удовлетворять условию нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(q) \Psi(q) dq = 1. \quad (5.6)$$

Если интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(q)\Psi(q) dq$$

оказывается расходящимся, то $|\Psi(q)|^2$ уже не будет определять абсолютное значение вероятности координат, но отношение величин $|\Psi(q_1)|^2$ и $|\Psi(q_2)|^2$ определит относительную вероятность значений координат в двух точках конфигурационного пространства – q_1 и q_2 .

В квантовой механике сформулирован еще один фундаментальный принцип – *принцип суперпозиции*. Он утверждает следующее. Если в состоянии с волновой функцией $\Psi_1(q)$ некоторое измерение дает с достоверностью результат 1, а в состоянии с $\Psi_2(q)$ – результат 2, то линейная комбинация этих функций, $\Psi(q) = c_1\Psi_1(q) + c_2\Psi_2(q)$ (где c_1 и c_2 – константы), будет описывать состояние, в котором такое же измерение приведет либо к результату 1, либо к результату 2. Кроме того, если нам известна зависимость состояний от времени, $\Psi_1(q, t)$ и $\Psi_2(q, t)$, то любая их линейная комбинация тоже даст возможную зависимость некоторого квантово-механического состояния от времени. Если же квантовая система содержит две подсистемы, находящиеся в состояниях с волновыми функциями $\Psi_1(q)$ и $\Psi_2(q)$ и не взаимодействующие друг с другом, тогда состояние всей системы будет характеризоваться волновой функцией

$$\Psi_{12}(q) = \Psi_1(q) \cdot \Psi_2(q). \quad (5.7)$$

Последнее равенство будет справедливо не только для конкретного момента времени, но и во все будущие моменты времени: $\Psi_{12}(q, t) = \Psi_1(q, t) \cdot \Psi_2(q, t)$.

В аппарате квантовой механики каждой физической величине ставится в соответствие определенный математический оператор. В нем заложена совокупность математических действий над волновой функцией рассматриваемого квантового состояния. В уравнениях квантовой механики этот оператор ставится с левой стороны от волновой функции.

5.2. Квантово-механические операторы физических величин

В качестве примера рассмотрим некоторую физическую величину f , характеризующую состояние квантовой системы. Значения, которые может принимать эта величина, называют собственными значениями, f_n .

Совокупность всех f_n называется спектром собственных значений.

Каждому собственному значению f_n соответствует свое состояние и своя волновая функция Ψ_n (собственная функция). Для упрощения квантово-механических расчетов собственные функции выбираются нормированными и взаимно ортогональными:

$$\int \Psi_n^* \Psi_m dq = \delta_{nm}. \quad (5.8)$$

Определим линейный оператор \hat{f} , результат действия которого на функцию Ψ_n выражается равенством

$$\hat{f}\Psi_n = f_n \Psi_n, \quad (5.9)$$

причем линейность этого оператора означает выполнение равенства

$$\hat{f}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots + c_k\Psi_k) = c_1\hat{f}\Psi_1 + c_2\hat{f}\Psi_2 + \dots + c_k\hat{f}\Psi_k.$$

Теперь рассмотрим результат действия оператора \hat{f} на произвольную волновую функцию Ψ . Прежде отметим, что если система находится в каком-либо произвольном состоянии с волновой функцией Ψ , то произведенное над ней измерение физической величины f даст одно из его собственных значений f_n .

Из принципа суперпозиции следует, что в таком случае возможно разложение волновой функции Ψ по полной системе собственных функций:

$$\Psi = \sum_{k=1}^n a_k \Psi_k. \quad (5.10)$$

Поэтому справедливым оказывается равенство

$$\hat{f}\Psi = \sum_{k=1}^n a_k f_k \Psi_k. \quad (5.11)$$

Очевидно также равенство

$$\Psi^* = \sum_{k=1}^n a_k^* \Psi_k^*. \quad (5.12)$$

Потребуем, чтобы функция Ψ была нормирована на 1:

$$\int \Psi^* \Psi dq = 1. \quad (5.13)$$

Последнее равенство означает, что

$$\begin{aligned} \int (a_1^* \Psi_1^* + a_2^* \Psi_2^* + \dots + a_n^* \Psi_n^*) (a_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2 + \dots + a_n \Psi_n) dq = \\ = \sum_{k=1}^n |a_k|^2 = 1. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Рассмотрим интеграл

$$\int \Psi^* \hat{f} \Psi dq.$$

Учитывая возможность разложения функций Ψ^* и Ψ по функциям Ψ_n^* и Ψ_n , а также условие нормировки и ортогональности последних, получаем

$$\begin{aligned} \int \Psi^* \hat{f} \Psi dq = \\ \int (a_1^* \Psi_1^* + a_2^* \Psi_2^* + \dots + a_n^* \Psi_n^*) (a_1 \hat{f} \Psi_1 + a_2 \hat{f} \Psi_2 + \dots + a_n \hat{f} \Psi_n) dq = \\ = \sum_{k=1}^n |a_k|^2 f_k. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Полученное равенство позволяет определить результат измерения, выполняемого для квантовой системы, находящейся в состоянии с волновой функцией Ψ . Как видно из равенства, измерение физической величины f может дать любое значение из спектра собственных значений этой физической величины, f_k . При этом вероятность того, что в состоянии с волновой функцией ψ измерение даст значение f_k , будет равно $|a_k|^2$.

Обычно процесс измерения производят или над большим количеством одинаковых квантовых объектов, или над одним объектом, но измерение требует большого времени (по меркам мира микроскопических частиц). В этом случае измерение дает среднее значение физической величины.

Среднее значение величины f в данном состоянии Ψ обозначим как \bar{f} . Очевидно, что оно равно

$$\bar{f} = \sum_n f_n |a_n|^2 = \int \Psi^* \hat{f} \Psi dq. \quad (5.16)$$

Вернемся к уравнению

$$\hat{f} \Psi_n = f_n \Psi_n.$$

Видно, что если функцией Ψ является одна из собственных функций квантовой системы (так, что все a_k , кроме одного равны нулю), то в результате действия на нее оператора \hat{f} она оказывается умноженной на соответствующее собственное значение f_n . Отсюда следует, что собственные функции Ψ_n являются решениями уравнения

$$\hat{f} \Psi = f \Psi.$$

Подчеркнем тот факт, что физические величины вещественны. Поэтому собственные значения оператора физической величины должны быть вещественными и должно выполняться равенство

$$\int \Psi^* (\hat{f} \Psi) dq = \int \Psi (\hat{f}^* \Psi^*) dq, \quad (5.17)$$

где оператор \hat{f}^* является комплексно сопряженным с оператором \hat{f} (т.е. если выполняется равенство $\hat{f} \Psi = \Phi$, то должно выполняться также и равенство $\hat{f}^* \Psi^* = \Phi^*$).

Из сказанного ясно, что операторы физических величин должны быть эрмитовыми.

Рассмотрим наиболее важные математические действия над квантово-механическими операторами.

Сложение операторов

Если \hat{f} и \hat{g} – операторы, отвечающие двум физическим величинам f и g , то сумме $(f + g)$ отвечает оператор $(\hat{f} + \hat{g})$. Однако здесь следует отметить, что смысл сложения различных физических величин в квантовой механике существенно различен в зависимости от того, измеримы ли эти величины одновременно или нет. Если величины f и g одновременно измеримы, то операторы \hat{f} и \hat{g} имеют совместные собственные функции, которые являются в то же время и собственными функциями оператора $(\hat{f} + \hat{g})$, а собственные значения последнего оператора равны суммам.

Если же величины f и g не могут иметь одновременно определенных значений, то смысл их суммы $(f + g)$ более ограничен. Можно лишь утверждать, что среднее значение этой величины в произвольном состоянии равно сумме средних значений каждого из слагаемых в отдельности:

$$\overline{f + g} = \bar{f} + \bar{g}. \quad (5.18)$$

Что же касается собственных значений и функций оператора $(\hat{f} + \hat{g})$, то здесь они, вообще говоря, не будут иметь никакого отношения к собственным значениям и функциям величин f и g .

Пусть теперь снова f и g – одновременно измеримые величины. Наряду с их суммой можно ввести понятие и об их произведении как о величине, собственные значения которой равны произведениям собственных значений величин f и g . Легко видеть, что такой величине соответствует оператор, который последовательно действует на функцию сначала одного, а затем другого оператора. Он изображается математически как произведение операторов \hat{f} и \hat{g} . Действительно, если Ψ_n – общие собственные функции операторов \hat{f} и \hat{g} , то имеем

$$\hat{f} \hat{g} \Psi_n = \hat{f} g_n \Psi_n = f_n g_n \Psi_n.$$

Точно также

$$\hat{g} \hat{f} \Psi_n = \hat{g} f_n \Psi_n = g_n f_n \Psi_n = f_n g_n \Psi_n.$$

Следовательно

$$\hat{f} \hat{g} - \hat{g} \hat{f} = 0, \quad (5.19)$$

или

$$[\hat{f}, \hat{g}] = 0.$$

Таким образом, мы приходим к важному результату: если две величины f и g могут иметь одновременно определенные значения, то их операторы *коммутативны* друг с другом.

Может быть доказана и обратная теорема: если операторы f и g коммутативны, то у них все собственные функции возможно выбрать общими, что физически означает одновременную измеримость соответствующих физических величин. Таким образом, коммутативность операторов является необходимым и достаточным условием одновременной измеримости физических величин.

Если же величины f и g не измеримы одновременно, то понятие их произведения не имеет указанного выше прямого смысла. Это проявляется уже в том, что оператор $\hat{f}\hat{g}$ в этом случае не будет эрмитовым, а поэтому не может соответствовать вещественной физической величине.

Заметим, что если $[\hat{f}, \hat{h}] = 0$ и $[\hat{g}, \hat{h}] = 0$, то отсюда, вообще говоря, отнюдь не следует, что и \hat{f} и \hat{g} коммутативны.

Дифференцирование операторов по времени

Понятие о производной физической величине по времени не может быть определено в квантовой механике в том смысле, какой оно имеет в классической механике. Действительно, определение производной в классической механике связано с рассмотрением значений величины в два близких, но различных момента времени. Но в квантовой механике величина, имеющая в некоторый момент времени определенное значение, не имеет в следующие моменты вообще никакого определенного значения. Поэтому понятие производной по времени должно быть определено в квантовой механике иным образом. Естественно определить производную df/dt от величины f как величину, среднее значение которой равно производной по времени от среднего значения \bar{f} .

Таким образом, имеем, по определению,

$$\overline{\frac{df}{dt}} = \frac{d(\bar{f})}{dt}.$$

В результате имеем:

$$\begin{aligned} \overline{\frac{df}{dt}} &= \frac{d(\bar{f})}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\int \Psi^* \hat{f} \Psi dq \right) = \\ &= \int \Psi^* \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} \Psi dq + \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{f} \Psi dq + \int \Psi^* \hat{f} \frac{\partial \Psi}{\partial t} dq, \end{aligned} \quad (5.20)$$

где предполагается, что оператор \hat{f} может зависеть от времени как от параметра.

Проблема дифференцирования операторов физических величин той или иной квантово-механической системы нередко оказывается связанной с решением вопроса о том, является ли данная величина

сохраняющейся или нет. В таком случае наряду с оператором этой величины рассматривают оператор энергии квантово-механической системы. Его называют *гамильтонианом*.

Рассмотрим операторное уравнение, содержащее гамильтониан квантово-механической системы. Но прежде напомним о том, что в квантовой механике волновая функция Ψ полностью определяет состояние физической системы. Это означает, что задание этой функции в некоторый момент времени не только описывает все свойства системы в этот момент, но определяет ее поведение также и во все будущие моменты времени (конечно, лишь с той степенью полноты, которая вообще допускается квантовой механикой).

Математически это обстоятельство выражается тем, что значение производной $\partial\Psi/\partial t$ от волновой функции по времени в каждый данный его момент должно определяться значением самой функции Ψ в тот же момент, причем зависимость эта должна быть, согласно принципу суперпозиции, линейной. В наиболее общем виде волновое уравнение будет иметь вид

$$i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \quad (5.21)$$

где \hat{H} – линейный оператор, соответствующий энергии системы и называемый гамильтонианом системы.

Из (5.21) следует, что

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}\Psi, \quad \frac{\partial\Psi^*}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}^*\Psi^*.$$

Поэтому

$$\overline{\frac{df}{dt}} = \int \Psi^* \frac{\partial\hat{f}}{\partial t} \Psi dq + \frac{i}{\hbar} \int (\hat{H}^*\Psi^*) \hat{f} \Psi dq - \frac{i}{\hbar} \int \Psi^* \hat{f} (\hat{H}\Psi) dq. \quad (5.22)$$

Поскольку оператор энергии (\hat{H}) должен быть эрмитовым, то

$$\int (\hat{H}^*\Psi^*) (\hat{f}\Psi) dq = \int (\Psi^* \hat{H}) (\hat{f}\Psi) dq.$$

Поэтому

$$\overline{\frac{df}{dt}} = \int \Psi^* \left(\frac{\partial\hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \hat{H}\hat{f} - \frac{i}{\hbar} \hat{f}\hat{H} \right) \Psi dq.$$

Поскольку по определению

$$\overline{\frac{df}{dt}} = \int \Psi^* \left(\frac{\hat{d}f}{dt} \right) \Psi dq,$$

то получаем

$$\left(\frac{\hat{d}f}{dt} \right) = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{f} - \hat{f} \hat{H}). \quad (5.23)$$

Если оператор \hat{f} не зависит от времени явно, то

$$\left(\frac{\hat{d}f}{dt} \right) = \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{f} - \hat{f} \hat{H}). \quad (5.24)$$

Очень важной категорией физических величин являются те, операторы которых не зависят явно от времени и, кроме того, коммутативны с гамильтонианом:

$$\left(\frac{\hat{d}f}{dt} \right) = 0.$$

Такие величины называют сохраняющимися. Для них среднее значение величины остается постоянным во времени.

5.3. Операторы импульса и момента импульса

Оператор импульса

Смещение системы, состоящей из i квантовых частиц, на бесконечно малое расстояние $\delta \vec{r}$ в однородном пространстве можно рассматривать как преобразование координат, при котором радиус-вектор i -ой частицы (\vec{r}_i) изменяется в соответствии с равенством:

$$\vec{r}'_i = \vec{r}_i + \delta \vec{r}.$$

В таком случае любая функция координат ψ будет преобразована в другую функцию ψ' согласно следующим равенствам:

$$\begin{aligned}\psi'(\vec{r}_1'; \vec{r}_2'; \dots) &= \psi(\vec{r}_1 + \delta\vec{r}; \vec{r}_2 + \delta\vec{r}; \dots) = \psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2; \dots) + \delta\vec{r} \sum_i \nabla_i \psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2; \dots) = \\ &= \left(1 + \delta\vec{r} \sum_i \nabla_i \right) \psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2; \dots).\end{aligned}$$

Выражение, представленное в скобках, называется оператором бесконечно малого параллельного переноса системы координат. Очевидно, что если на систему частиц не действуют внешние поля, то при таком преобразовании системы координат гамильтониан ее квантовых частиц (\hat{H}) не меняется. Это значит, что результат действия оператора преобразования

$$\hat{O} = \left(1 + \delta\vec{r} \sum_i \nabla_i \right)$$

на волновую функцию $\hat{H}\psi$ должен быть таким же, как и результат действия оператора \hat{H} на предварительно преобразованную функцию $\hat{O}\psi$, то есть

$$(\hat{O}\hat{H} - \hat{H}\hat{O})\Psi = 0.$$

Оператор $(\hat{O}\hat{H} - \hat{H}\hat{O})$ обозначают как $[\hat{O}, \hat{H}]$ и называют коммутатором операторов \hat{O} и \hat{H} . В случае $[\hat{O}, \hat{H}] = 0$ говорят, что операторы \hat{O} и \hat{H} коммутируют, в противном случае они считаются не коммутирующими. В квантовой механике доказывается, что коммутативность каких-либо двух операторов физических величин означает возможность их одновременного определения со сколь угодно высокой точностью. Если же два таких оператора не коммутируют, то они одновременно не могут быть определены.

Вернемся к коммутационному соотношению

$$\left(1 + \delta\vec{r} \sum_i \nabla_i \right) \hat{H} - \hat{H} \left(1 + \delta\vec{r} \sum_i \nabla_i \right) = 0.$$

Поскольку единичный оператор $\hat{1}$ коммутирует с любым оператором и $\delta\vec{r} \neq 0$, то имеет место равенство

$$\left(1 + \delta\vec{r} \sum_i \nabla_i\right) \hat{H} - \hat{H} \left(1 + \delta\vec{r} \sum_i \nabla_i\right) = \left(\sum_i \nabla_i\right) \hat{H} - \hat{H} \left(\sum_i \nabla_i\right) = 0.$$

Известно, что коммутативность физического оператора, не зависящего явно от времени, свидетельствует о его неизменности во времени. С другой стороны, мы знаем, что величина, сохранение которой следует из свойства однородности пространства, является импульсом физической системы. Следовательно, оператор

$$\sum_i \nabla_i$$

с точностью до постоянного множителя соответствует оператору импульса физической системы. Постоянным множителем является величина $(-i\hbar)$. В случае одной квантовой частицы

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla.$$

Для декартовых компонент оператора импульса отдельной частицы имеем:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}.$$

Можно показать, что оператор импульса и его компоненты являются эрмитовыми. Действительно, для произвольных функций $\varphi(x)$ и $\psi(x)$, обращающихся в нуль на бесконечности, справедливы равенства

$$\int \varphi \hat{p}_x \psi dx = -i\hbar \int \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x} dx = i\hbar \int \psi \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx = \int \psi \hat{p}_x^* \varphi dx$$

(напомним, что интегрирование здесь ведется от $-\infty$ до $+\infty$ и определенный интеграл

$$\int \frac{\partial(\varphi\psi)}{\partial x} dx = \varphi\psi \Big|_{-\infty}^{+\infty}$$

для указанных функций $\varphi(x)$ и $\psi(x)$ равен нулю).

Так как результат дифференцирования функций по двум независимым друг от друга переменным не зависит от порядка данного процесса, то получаем следующие коммутационные соотношения:

$$\hat{p}_x \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{p}_x = 0; \quad \hat{p}_x \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{p}_x = 0; \quad \hat{p}_y \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{p}_y = 0.$$

Определение вида коммутационных равенств для $[\hat{p}_x, x]$, $[\hat{p}_y, y]$ и $[\hat{p}_z, z]$ начнем с выяснения того, как действует коммутатор $[\hat{p}_x, x]$ на волновую функцию ψ . Используя правила дифференцирования, получим:

$$(\hat{p}_x x - x \hat{p}_x) \psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x\psi) + i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} = -i\hbar \psi$$

или, в более краткой записи, $[\hat{p}_x, x] = -i\hbar$. Подобное же выходит и для оставшихся двух коммутаторов:

$$[\hat{p}_y, y] = -i\hbar; \quad [\hat{p}_z, z] = -i\hbar.$$

Полученные коммутационные соотношения приводят к выводу о том, что компонента импульса квантовомеханической частицы и соответствующая ей координата одновременно неопределимы. Обозначив точности определения компонент импульса как $\Delta \hat{p}_x$, $\Delta \hat{p}_y$ и $\Delta \hat{p}_z$, а точности одновременного определения соответствующих им координат частицы как Δx , Δy и Δz , из коммутационных соотношений можно найти неравенства:

$$\Delta \hat{p}_x \cdot \Delta x \geq \hbar; \quad \Delta \hat{p}_y \cdot \Delta y \geq \hbar; \quad \Delta \hat{p}_z \cdot \Delta z \geq \hbar.$$

Эти неравенства Гейзенберга, называемые соотношениями неопределенности, мы уже рассматривали выше.

Теперь рассмотрим собственные функции и собственные значения оператора импульса. Они определяются из уравнения

$$-i\hbar \nabla \psi = \bar{p} \psi.$$

Решения этого уравнения имеют вид

$$\psi = C \cdot e^{i\bar{p} \cdot \bar{r} / \hbar},$$

где C – нормировочная константа.

Видно, что задание всех трех компонент вектора импульса (p_x , p_y и p_z) однозначно определяет волновую функцию. Всевозможные значения этих компонент образуют непрерывный спектр, простирающийся от $-\infty$ до $+\infty$.

Оператор углового момента

Оператор момента импульса квантовой частицы может быть получен из оператора вращения осей системы координат в изотопном пространстве на бесконечно малый угол $\delta\bar{\varphi}$. При таком вращении системы координат изменения координатных векторов k -ой частицы системы будут определяться равенством $\delta\bar{r}_k = [\delta\bar{\varphi} \times \bar{r}_k]$. Следовательно, новый вид волновой функции системы при таком вращении будет результатом действия на исходную волновую функцию оператора

$$\left(1 + \delta\bar{\varphi}_k \sum_k [\bar{r}_k \times \nabla_k] \right).$$

Из того, что $\delta\bar{\varphi}$ имеет постоянную величину, следует коммутационное соотношение

$$\left(\sum_k [\bar{r}_k \times \nabla_k] \right) \cdot \hat{H} - \hat{H} \cdot \left(\sum_k [\bar{r}_k \times \nabla_k] \right) = 0,$$

выражающее закон сохранения для физической величины

$$\sum_k [\bar{r}_k \times \nabla_k].$$

Величина, сохранение которой для замкнутой системы следует из свойства изотропии пространства, является моментом импульса, определенным с точностью до постоянного множителя. В качестве постоянного множителя выступает величина $(-i\hbar)$. Оператор

$$\hat{L} = -i\hbar \sum_k [\bar{r}_k \times \nabla_k]$$

будет соответствовать полному угловому моменту рассматриваемой системы, а угловому моменту отдельной частицы (например k -ой частицы) будет соответствовать оператор $\hbar \hat{l}_k = -i\hbar [\bar{r}_k \times \nabla_k]$. В дальнейшем индекс k не будем писать, если будет рассматриваться отдельная частица:

$$\hbar \hat{l} = [\vec{r} \times \vec{p}] = -i\hbar[\vec{r} \times \nabla].$$

Для декартовых компонент оператора момента импульса справедливы следующие равенства:

$$\hbar \hat{l}_x = y \hat{p}_z - z \hat{p}_y, \quad \hbar \hat{l}_y = z \hat{p}_x - x \hat{p}_z, \quad \hbar \hat{l}_z = x \hat{p}_y - y \hat{p}_x.$$

В дальнейшем момент импульса будем выражать в единицах постоянной Планка \hbar . Таким образом, говоря об операторах проекций момента импульса, будем писать \hat{l}_x , \hat{l}_y или \hat{l}_z .

Для системы, находящейся во внешнем поле, момент импульса в общем случае не сохраняется. Однако при осевой симметрии внешнего поля проекция момента на эту ось симметрии может сохраняться.

У системы с несохраняющимся моментом импульса в стационарных состояниях этот момент не имеет определенных значений. В таких случаях рассматривают средние значения момента импульса в каждом из стационарных состояний. Можно показать, что в любом стационарном невырожденном состоянии среднее значение момента импульса (углового момента) равно нулю.

Правила коммутации компонент оператора углового момента отдельной частицы с операторами ее координат имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} [\hat{l}_x, x] &= 0, & [\hat{l}_x, y] &= iz, & [\hat{l}_x, z] &= -iy, \\ [\hat{l}_y, y] &= 0, & [\hat{l}_y, z] &= ix, & [\hat{l}_y, x] &= -iz, \\ [\hat{l}_z, z] &= 0, & [\hat{l}_z, x] &= iy, & [\hat{l}_z, y] &= -ix. \end{aligned}$$

Правила коммутации компонент оператора момента частицы с компонентами оператора ее импульса представляются следующими равенствами:

$$\begin{aligned} [\hat{l}_x, \hat{p}_x] &= 0, & [\hat{l}_x, \hat{p}_y] &= i\hat{p}_z, & [\hat{l}_x, \hat{p}_z] &= -i\hat{p}_y, \\ [\hat{l}_y, \hat{p}_y] &= 0, & [\hat{l}_y, \hat{p}_z] &= i\hat{p}_x, & [\hat{l}_y, \hat{p}_x] &= -i\hat{p}_z, \\ [\hat{l}_z, \hat{p}_z] &= 0, & [\hat{l}_z, \hat{p}_x] &= i\hat{p}_y, & [\hat{l}_z, \hat{p}_y] &= -i\hat{p}_x. \end{aligned}$$

Правила коммутации компонент оператора момента отдельной частицы друг с другом:

$$\begin{aligned} [\hat{l}_x, \hat{l}_x] &= 0, & [\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= i\hat{l}_z, & [\hat{l}_x, \hat{l}_z] &= -i\hat{l}_y, \\ [\hat{l}_y, \hat{l}_y] &= 0, & [\hat{l}_y, \hat{l}_z] &= i\hat{l}_x, & [\hat{l}_y, \hat{l}_x] &= -i\hat{l}_z, \\ [\hat{l}_z, \hat{l}_z] &= 0, & [\hat{l}_z, \hat{l}_x] &= i\hat{l}_y, & [\hat{l}_z, \hat{l}_y] &= -i\hat{l}_x. \end{aligned}$$

Из приведенных выше соотношений следует, что разноименные компоненты момента не коммутируют и, следовательно, не могут быть одновременно определены. Исключением является случай, когда момент импульса равен нулю. В этом случае все три компоненты будут равны нулю (т.е. могут быть определены одновременно).

Часто вместо операторов \hat{l}_x и \hat{l}_y используют их комплексные комбинации:

$$\begin{aligned} \hat{l}_+ &= \hat{l}_x + i \cdot \hat{l}_y; \\ \hat{l}_- &= \hat{l}_x - i \cdot \hat{l}_y. \end{aligned}$$

В квантово-механических расчетах используют также и оператор квадрата абсолютной величины углового момента

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2,$$

для которого выполняются следующие коммутационные соотношения:

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_x] = 0; \quad [\hat{l}^2, \hat{l}_y] = 0; \quad [\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0.$$

Можно показать, что:

$$\begin{aligned} [\hat{l}_+, \hat{l}_-] &= 2\hat{l}_z; & [\hat{l}_z, \hat{l}_+] &= \hat{l}_+; & [\hat{l}_z, \hat{l}_-] &= -\hat{l}_-; \\ \hat{l}^2 &= \hat{l}_+ \hat{l}_- + \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z = \hat{l}_- \hat{l}_+ + \hat{l}_z^2 + \hat{l}_z. \end{aligned}$$

Задачу вычисления собственных значений оператора углового момента удобнее решать в сферической системе координат. Переход от декартовой в сферическую систему производится согласно следующим равенствам:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi;$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi;$$

$$z = r \cos \theta.$$

Вид операторов \hat{l}_z , \hat{l}_+ , \hat{l}_- и \hat{l}^2 в сферической системе координат будет следующим:

$$\hat{l}_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi};$$

$$\hat{l}_{\pm} = e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right);$$

$$\hat{l}^2 = - \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right].$$

Последнее выражение напоминает угловую часть оператора Лапласа.

Теперь найдем собственные значения z -проекции импульса. Решением уравнения

$$\hat{l}_z \psi = m_l \psi,$$

которое в сферической системе координат приобретает вид

$$-i \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = m_l \psi,$$

является функция

$$\psi = f(r, \theta) \cdot e^{im_l \varphi}.$$

Эта функция является собственной функцией оператора \hat{l}_z , и она будет однозначной, если будет иметь период 2π по углу φ . Для этого должны выполняться равенства:

$$m_l = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3; \dots$$

Поскольку направление оси z пока ничем не выделено, то этот результат справедлив для любой отдельно взятой проекции момента импульса. Но одновременно их определить количественно невозможно из-за действия принципа неопределенности.

Для выяснения пределов изменения m_l , определим собственные значения оператора \hat{l}^2 . Обозначим посредством $|\hat{l}^2|$ и ψ_{m_l} собственное значение оператора \hat{l}^2 и волновые функции стационарных состояний с одним и тем же собственным значением оператора \hat{l}^2 , соответственно. Кроме того, обозначим посредством целого положительного числа l наибольшее (возможное при заданном \hat{l}^2) значение m_l . Применим оператор $\hat{l}_z \hat{l}_\pm$ к функции ψ_{m_l} и воспользуемся правилами коммутации (это есть пример того, как с помощью правил коммутации вычисляются матричные элементы операторов):

$$[\hat{l}_+, \hat{l}_-] = 2\hat{l}_z; \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_+] = \hat{l}_+; \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_-] = -\hat{l}_-.$$

Получим

$$\hat{l}_z \hat{l}_\pm \psi_{m_l} = (m_l \pm 1) \hat{l}_\pm \psi_{m_l}.$$

Из этого равенства следует, что функции $\hat{l}_+ \psi_{m_l}$ и $\hat{l}_- \psi_{m_l}$ являются (с точностью до постоянного множителя) собственными функциями оператора \hat{l}_z , соответствующими его собственным значениям $(m_l + 1)$ и $(m_l - 1)$, т.е.:

$$\psi_{m_l+1} = \text{const} \cdot \hat{l}_+ \psi_{m_l} \quad \text{и} \quad \psi_{m_l-1} = \text{const} \cdot \hat{l}_- \psi_{m_l}.$$

Если в первом из этих равенств положить $m_l = l$, то получим $\hat{l}_+ \psi_l = 0$, поскольку l есть значение m_l .

Теперь подействуем на ψ_l оператором $\hat{l}_- \hat{l}_+ = (\hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z)$, учитывая, что ψ_l является одновременно собственной функцией операторов \hat{l}^2 и \hat{l}_z :

$$\hat{l}_- \hat{l}_+ \psi_l = 0 = (\hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z) \psi_l = (|\hat{l}^2| - m_l^2 - m_l) \psi_l,$$

откуда находим, что

$$|\hat{l}^2| = l(l+1).$$

Очевидно, что единственное собственное значение оператора \hat{l}^2 должно соответствовать квадрату момента импульса. Но мы будем связывать с моментом импульса целочисленную величину l , о которой будем говорить как о величине этого момента (представленной в единицах \hbar). Поскольку проекция момента импульса не может быть больше самого момента, то в ряду значений $m_l = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3; \dots$ последней должна стоять величина $\pm l$. Следовательно m_l может иметь только $(2l + 1)$ значений.

Теперь найдем конкретные выражения для собственных функций оператора z -проекции момента импульса, \hat{l}_z . Выше эта функция была представлена в общем виде:

$$\psi = f(r, \theta) \cdot e^{im_l \varphi},$$

где конкретный вид функции $f(r, \theta)$ еще необходимо определить. Для начала заметим, что оператор \hat{l}_z коммутирует с оператором \hat{l}^2 , поэтому функция ψ будет собственной также и для этого оператора. Следовательно, нам необходимо найти решения уравнения

$$\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + l(l+1)\psi = 0,$$

общий вид которых известен из теории шаровых функций:

$$\psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot e^{im_l \varphi},$$

где $R(r)$ – функция, зависящая только от радиального аргумента r , а $\Theta(\theta)$ – функция, зависящая только от углового аргумента θ . Поскольку оператор \hat{l}^2 зависит от угловых аргументов θ и φ , но не зависит от r , вид радиальной функции $R(r)$ может быть произвольным. Но $\Theta(\theta)$ определяется. Для нее справедливо равенство

$$\Theta_{l, m_l}(\theta) = i^l (-1)^{m_l} \left\{ \frac{(2l+1)(l-m_l)!}{2(l+m_l)!} \right\}^{\frac{1}{2}} P_l^{m_l}(\cos \theta),$$

где $P_l^{m_l}(\cos \theta)$ – полином Лежандра, определяемый равенством

$$P_l^{m_l}(x) = \frac{(1-x^2)^{(1/2)m_l}}{2^l l!} \cdot \frac{d^{(l+m_l)}}{dx^{(l+m_l)}} (x^2-1)^l,$$

а i^l – фазовый множитель.

Обычно в качестве собственных функций операторов \hat{l}^2 и \hat{l}_z рассматривают произведение из двух угловых сомножителей, $\Theta_{l,m_l}(\theta)$ и $e^{im_l\varphi}$, полагая эти функции $(Y_{l,m_l}(\theta,\varphi) = C_N \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot e^{im_l\varphi})$ нормированными (C_N – коэффициент нормировки). В некоторых случаях используют обозначения Дирака: $Y_{l,m_l} \equiv |l,m_l\rangle$ – собственная функция оператора \hat{l}_z для величины момента импульса l и ее проекции m_l ; $Y_{l,m_l}^* \equiv \langle l,m_l|$ – комплексно сопряженная ей функция.

Из выражения для функции Y_{l,m_l} видно, что при изменении знака числа m_l эта функция меняется в соответствии с равенством

$$Y_{l,m_l}^* = (-1)^{l-m} Y_{l,-m}.$$

5.4. Оператор Гамильтона и стационарные состояния квантовой системы

Как известно, сохраняющаяся функция Гамильтона называется энергией. Смысл закона сохранения энергии в квантовой механике состоит в том, что если в данном состоянии энергия имеет определенное значение, то это значение остается постоянным во времени.

Состояния, в которых энергия имеет определенные значения, называются стационарными состояниями системы. Они описываются волновыми функциями Ψ_n , являющимися собственными функциями оператора Гамильтона \hat{H} . Уравнение для определения собственных функций и стационарных собственных значений оператора Гамильтона имеет следующий вид:

$$\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n; \quad i\hbar \frac{\partial \Psi_n}{\partial t} = E_n \Psi_n.$$

Из последнего уравнения находится вид собственной функции оператора \hat{H} :

$$\Psi_n = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \cdot \psi_n(q), \quad \psi_n(q),$$

где $\psi_n(q)$ – функция, зависящая только от координат.

Разложение произвольной волновой функции Ψ по таким функциям стационарных состояний имеет вид

$$\Psi = \sum_n a_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \cdot \psi_n(q) \psi_n(q).$$

В этом равенстве временная зависимость волновой функции определяется экспонентой с мнимым показателем степени. Очевидно, что квадрат модуля волновой функции не будет зависеть от времени.

Вопросы для самопроверки

1. Перечислите фундаментальные принципы квантовой теории твердых тел.
2. Приведите описания экспериментов, где в явном виде демонстрируется принцип корпускулярно-волнового дуализма.
3. Выпишите равенство, определяющее длину волны де Бройля.
4. Выпишите соотношения, представляющие принцип неопределенности Гейзенберга.
5. Дайте формулировку положений, лежащих в основе принципа суперпозиции.
6. Какие операторы квантовой механики называются эрмитовыми?
7. Что собой представляют операторы импульса и момента импульса квантовой частицы?
8. По каким принципам осуществляется сложение операторов физических величин?
9. Как осуществляется дифференцирование квантово-механических операторов по времени?
10. Выпишите соотношение, которое определяет коммутативность квантово-механических операторов.
11. Выпишите соотношения коммутации для компонент импульса и координаты квантово-механической частицы.
12. Выпишите соотношения коммутации для компонент момента импульса квантово-механической частицы.
13. Выпишите волновую функцию частицы, находящейся в одном из стационарных состояний.

ГЛАВА 6. СПЕКТР СОСТОЯНИЙ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ В АТОМАХ И КРИСТАЛЛАХ

Важнейшим свойством атомов и молекул как квантовых систем, состоящих из связанных между собой микрочастиц, является то, что они могут принимать лишь определенные разрешенные значения энергии. Такой вывод следует из следующей упрощенной картины, в которой рассматривается частица в одномерной потенциальной яме.

6.1. Квантовая частица в одномерной потенциальной яме

Одномерная потенциальная яма (одномерный ящик с бесконечными стенками) является грубым, но наглядным приближением для понимания и описания основных закономерностей поведения электрона в атоме (рис. 6.1). Так же, как и в атоме, электрон локализован в замкнутой области и не выходит за ее пределы, т.е. ящик с бесконечными стенками можно рассматривать как определенную упрощенную аналогию атомной системы.

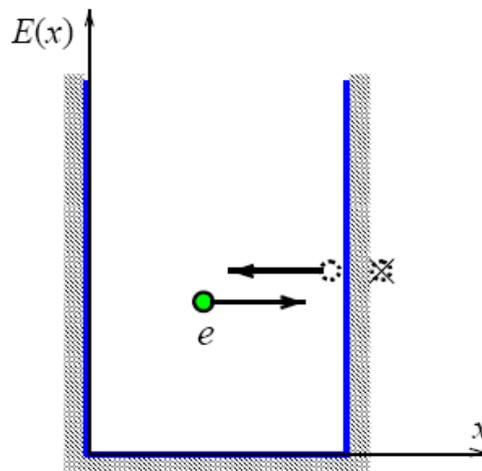


Рис. 6.1. Электрон, движущийся в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками

Рассматривая микроскопическую частицу (например, электрон) в потенциальной яме, мы можем с уверенностью сказать, что она не останется покоящейся на дне ямы, поскольку это нарушило бы принцип неопределенности Гейзенберга. Очевидно, что она будет находиться в движении, двигаясь то в одну сторону, то в другую. Она не сможет пройти сквозь потенциальные барьеры, ограничивающие данную потенциальную яму. Но здесь возникает вопрос о максимальной длине

волны, которой может быть охарактеризовано движение рассматриваемой частицы.

Таким образом, волновой функцией частицы будет следующая линейная комбинация:

$$\Psi = \Psi_+ + \Psi_-, \quad (6.1)$$

где

$$\Psi_+ = C_+ \cdot e^{i(kx - \omega t)}, \quad \Psi_- = C_- \cdot e^{-i(kx + \omega t)}. \quad (6.2)$$

Отметим, что волновая функция Ψ должна быть непрерывной и обращаться в нули при $x = 0$ и $x = L$, поскольку внутри барьеров частица не может проникнуть. Учитывая эти граничные условия, находим, что

$$|C_+| = |C_-| = C$$

и, следовательно,

$$\Psi = \Psi_+ + \Psi_- = C e^{-i\omega t} [e^{ikx} - e^{-ikx}] = 2i C e^{-i\omega t} \frac{e^{ikx} - e^{-ikx}}{2i} = 2i C \sin kx \cdot e^{-i\omega t}.$$

Экспонента $e^{-i\omega t}$ будет представлять временную часть волновой функции, а величина $A(x) = 2i C \sin kx$ – пространственную часть.

Очевидно, что граничные условия будут выполняться, если

$$kL = \pi n, \quad (6.3)$$

откуда находим

$$k = k_n = \frac{\pi n}{L} \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (6.4)$$

Можно показать, что числа k_n связаны с импульсом частицы:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{h}{2\pi} = k_n \hbar. \quad (6.5)$$

Следовательно, числа k_n являются волновыми числами рассматриваемой частицы, а целые числа n будут нумеровать не только волновые числа, но и возможные значения импульса.

Найдем значения импульса и энергии частицы, соответствующие различным n :

$$p_n = \frac{\hbar \pi n}{L}, \quad (6.6)$$

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2. \quad (6.7)$$

Таким образом, мы показали, что уровни энергии частицы, движущейся в потенциальной яме, оказываются квантованными и число n можно называть квантовым числом. Чтобы указать соответствие между значением энергии E_n и волновой функцией состояния с ней, число n также используют для индексации данной функции ($\Psi \rightarrow \Psi_n$).

Как видно из полученных равенств, микроскопическая частица может быть представлена в виде стоящей волны с узлами и пучностями, число которых определяется величиной квантового числа n . Поскольку квадрат волновой функции $|\Psi_n|^2 = |A(x)|^2$, то вероятность обнаружения частицы имеет максимальные значения в пучностях стоячей волны и нулевое значение – в узлах. Это распределение вероятностей показано (пунктирными линиями) на рис. 6.2, где также представлено взаимное расположение уровней энергии.

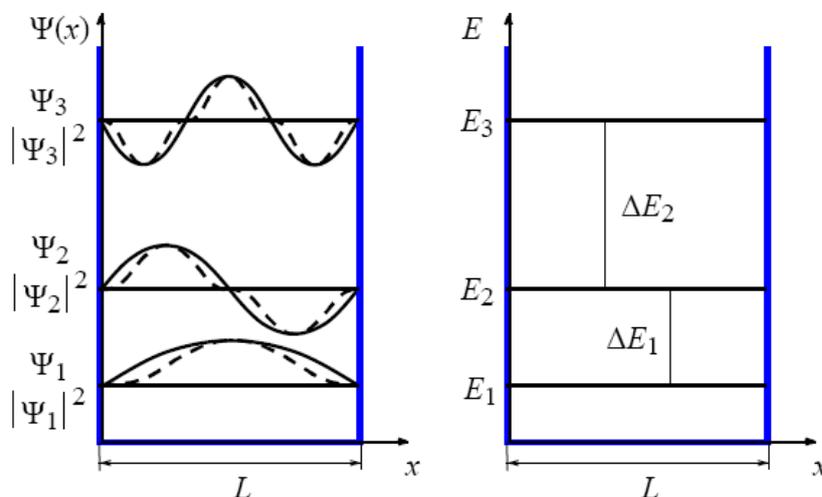


Рис. 6.2. Энергетическая диаграмма для микроскопической частицы, движущейся в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками

Конечно же, картина взаимного расположения уровней энергии изменится, если стенки ямы не будут вертикальными, а также будут иметь криволинейную форму.

6.2. Спектр состояний электрона в атоме водорода и водородоподобных атомах

Сначала используем подход, в котором квантовые принципы явно не учитываются. Будем считать, что движение электрона вокруг ядра происходит по строго определенным орбитам так, что на длине орбиты укладывается целое число длин волн де Бройля:

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{p} = n \frac{h}{mv}, \quad (6.8)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$

Радиусы круговых орбит определим из условия, что центробежная сила уравнивается силой притяжения электрона к ядру:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (6.9)$$

где $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

С учетом предыдущего равенства получим:

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi e^2 m}. \quad (6.10)$$

При $n = 1$ находим $r = 0,53 \cdot 10^{-8}$ см, т.е. получаем величину первого Боровского радиуса.

Найдем также значения энергии:

$$E = E_{\hat{E}} + E_{\hat{I}} = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{n^2} \frac{e^4 m}{8h^2 \epsilon_0^2}. \quad (6.11)$$

Энергетическая диаграмма, построенная согласно последнему равенству, представлена на рис. 6.3.

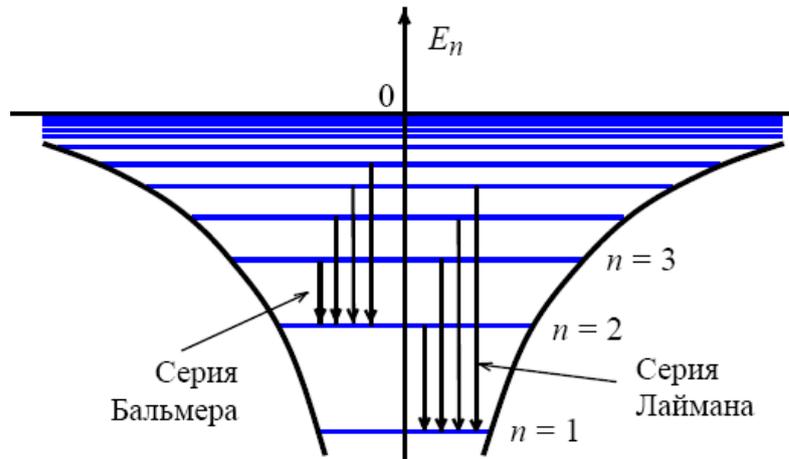


Рис. 6.3. Спектр электронных уровней энергии для атома водорода

На рис. 6.3 для трех самых нижних уровней энергии указаны значения главного квантового числа n . Дано также значение энергии основного уровня с $n = 1$. Вертикальными стрелками показаны оптические переходы, наблюдавшиеся Бальмером и Лайманом. В оптических спектрах водорода они называются сериями Бальмера и Лаймана.

Точно такой же спектр энергий можно получить, решая уравнение Шредингера. Однако при использовании уравнения Шредингера мы получим также информацию о виде волновых функций, соответствующих каждому квантовому состоянию системы. Кроме этого, мы сможем предсказать вероятности квантовых переходов между состояниями атома водорода. Поскольку атом водорода с единственным электроном на орбите может рассматриваться как частный случай многоэлектронного атома, мы используем более общий вид гамильтониана, пригодного для описания многоэлектронного атома. При этом задействуем приближение центрального поля, считая, что каждый из электронов движется в центросимметричном электрическом поле, создаваемом положительно заряженным ядром и остальными $(N - 1)$ электронами.

Для простоты представим атом в виде системы, состоящей из точечного ядра с бесконечно большой массой и зарядом Ze (где e – величина заряда электрона) и N электронов с массами m и зарядом $(-e)$, взаимодействующих с этим ядром. Тогда нерелятивистский гамильтониан для такой системы может быть записан как

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{j>k=1}^N \frac{e^2}{r_{jk}}, \quad (6.12)$$

где r_i – расстояние от i -го электрона до ядра, r_{jk} – расстояние между j -ым и k -ым электронами, p_i – импульс i -го электрона. Наличие в правой части уравнения (6.12) второй суммы не дает возможности решить стационарное уравнение Шредингера

$$\hat{H} \cdot \Psi = E \Psi \quad (6.13)$$

методом разделения переменных. Однако и пренебречь этой суммой нельзя, поскольку она сравнима по величине с первой суммой. Однако есть возможность для приближенного решения уравнения (6.12). Для этого обычно прибегают к приближению. Оно состоит в том, что основную часть взаимодействия электронов друг с другом можно представить в виде суммы взаимодействий каждого из них с усредненным по времени полем, создаваемым в месте нахождения рассматриваемого электрона остальными $(N - 1)$ электронами. Это поле имеет сферическую симметрию относительно точки, где расположено ядро. Учитывая, что потенциал взаимодействия с ядром также имеет сферическую симметрию с центром на ядре, приближенный гамильтониан атома может быть записан в виде следующего равенства:

$$\hat{H}' = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right], \quad (6.14)$$

где $U(r_i)$ – сферический потенциал, приближенно описывающий кулоновское взаимодействие электронов друг с другом и ядром. Разницу $(H - H')$ в дальнейшем можно рассматривать как возмущение.

Поскольку здесь рассматривается квантовая система, то для описания физических величин должны быть использованы операторы. В частности, импульс электрона описывается оператором $i \cdot \hbar \nabla$, где i – мнимая единица,

$$\nabla = \bar{i} \frac{\partial}{\partial x} + \bar{j} \frac{\partial}{\partial y} + \bar{k} \frac{\partial}{\partial z}, \quad (6.15)$$

\bar{i} , \bar{j} и \bar{k} – орты декартовой системы координат. С учетом того, что

$$(i \cdot \nabla)^2 = -\Delta = - \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right), \quad (6.16)$$

уравнение (6.14) принимает следующий вид:

$$\hat{H}' = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r_i) \right]. \quad (6.17)$$

Предположим, что наш атом не взаимодействует со своим окружением. Рассматривая его как стационарную систему, для определения возможных ее энергий применим стационарное уравнение Шредингера:

$$H' \cdot \Psi = E' \Psi$$

или в развернутом виде

$$\left\{ \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r_i) \right] \right\} \cdot \Psi = E' \Psi. \quad (6.18)$$

Из уравнения (6.18) видно, что при пренебрежении нецентральной частью взаимодействия электронов друг с другом мы достигли полного разделения переменных. Обозначим набор $\{n, l, m_l\}$ квантовых чисел для i -го электрона посредством k_i . Тогда многоэлектронная волновая функция Ψ для системы «ядро + N -электронов» в данном приближении может быть представлена в виде произведения волновых функций, найденных для каждого электрона:

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \Psi_i(k_i), \quad (6.19)$$

а энергия N электронов, окружающих ядро, будет определяться суммой энергий каждого из них:

$$E' = \sum E_i'(k_i). \quad (6.20)$$

Решая дифференциальное уравнение Шредингера для атома водорода, имеющего единственный электрон, мы получаем такую же зависимость значений энергии от квантового числа n , какую мы

наблюдали выше методами классической механики. Однако здесь с уравнением Шредингера мы получаем и выражения для волновых функций, зависящих, как оказывается, от трех квантовых чисел (среди которых присутствует и n , названный главным квантовым числом). Чтобы не терять общности рассуждений, мы продолжим анализировать результаты расчетов для N электронного атома, полученные в приближении центрального поля.

В дальнейшем мы опустим индекс i в обозначении набора квантовых чисел i -го электрона. Отличие многоэлектронной волновой функции от одноэлектронной (определяющей состояния рассматриваемого электрона) будет состоять в том, что в первом случае мы будем писать Ψ , а во втором случае – $\Psi(k)$.

Итак, используя приближение, в котором нецентральная часть электрон-электронного взаимодействия не рассматривается, в качестве решений уравнения Шредингера (6.18) мы получаем волновые функции, совпадающие с такими функциями водородоподобного атома:

$$\Psi(k) = r^{-1} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi). \quad (6.21)$$

В выражении (6.21) использованы обозначения: $R_{nl}(r)$ – радиальная функция, зависящая от вида центрального потенциала $U(r)$; $Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi)$ – сферическая функция, описывающая угловую зависимость волновой функции $\Psi(k)$.

Примерные графики некоторых радиальных функций ns , np и nd показаны на рис. 6.4.

Известно, что сферические функции определяются равенством

$$Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m \left\{ \frac{(2l+1)(l-m_l)!}{4\pi(l+m_l)!} \right\}^{\frac{1}{2}} P_l^{m_l}(\cos\vartheta) e^{im_l\varphi}, \quad (6.22)$$

где $P_l^{m_l}(\cos\vartheta)$ – полином Лежандра, определяемый равенством

$$P_l^{m_l}(x) = \frac{(1-x^2)^{(1/2)m_l}}{2^l l!} \cdot \frac{d^{(l+m_l)}}{dx^{(l+m_l)}} (x^2-1)^l. \quad (6.23)$$

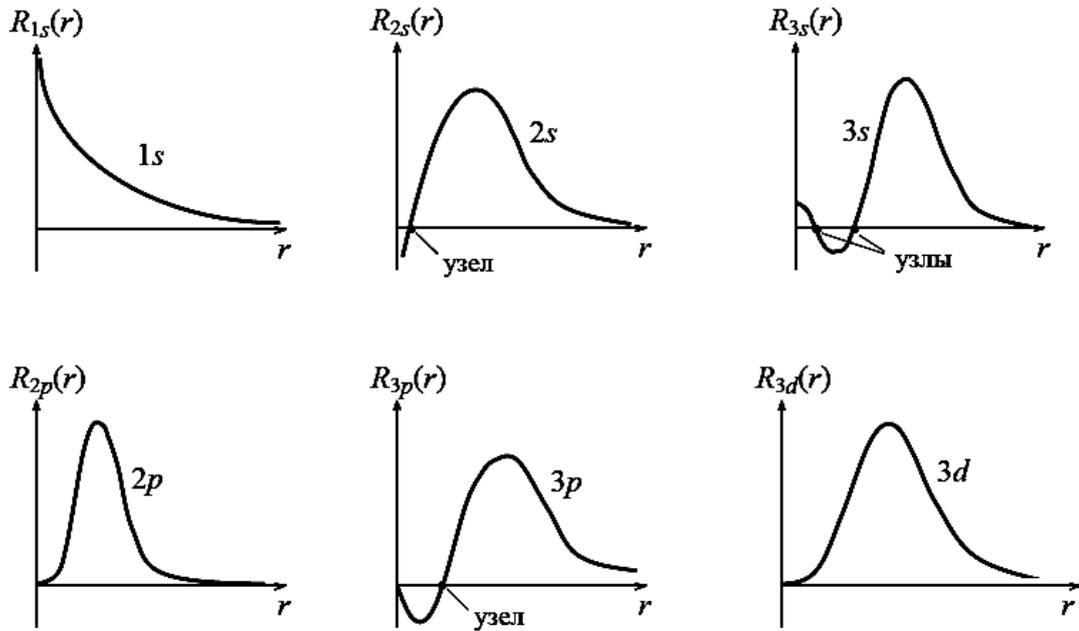


Рис. 6.4. Графики радиальных частей волновых функций «независимых» электронов многоэлектронного атома, полученных в приближении центрального поля

Некоторые из сферических функций $Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi)$ имеют следующий вид:

$$Y_{00} = |00\rangle = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}},$$

$$Y_{10} = |10\rangle = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \cos(\vartheta),$$

$$Y_{1\pm 1} = |1\pm 1\rangle = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\vartheta) \cdot e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{20} = |20\rangle = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2}\right) \cdot (3\cos^2(\vartheta) - 1),$$

$$Y_{2\pm 1} = |2\pm 1\rangle = \mp \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin(\vartheta) \cos(\vartheta) \cdot e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{2\pm 2} = |2\pm 2\rangle = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{3}{8}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin^2(\vartheta) \cdot e^{\pm 2i\varphi}.$$

Для графического представления обычно используют действительные комбинации сферических функций:

$$\begin{aligned}
|s\rangle &= |00\rangle = \frac{1}{4\pi}, \\
|p_z\rangle &= |10\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\vartheta) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{r} z, \\
|p_x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1-1\rangle - |1+1\rangle) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin(\vartheta) \cos(\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{r} x, \\
|p_y\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} (|1-1\rangle + |1+1\rangle) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin(\vartheta) \sin(\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{r} y, \\
|d_{z^2}\rangle &= |20\rangle = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \cdot (3\cos^2(\vartheta) - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{1}{r^2} (3z^2 - r^2), \\
|d_{x^2-y^2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2+2\rangle + |2-2\rangle) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2(\vartheta) \cos(2\varphi) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{1}{r^2} (x^2 - y^2), \\
|d_{xy}\rangle &= -\frac{i}{\sqrt{2}} (|2+2\rangle - |2-2\rangle) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2(\vartheta) \sin(2\varphi) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{1}{r^2} xy, \\
|d_{xz}\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (|2+1\rangle - |2-1\rangle) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin(\vartheta) \cos(\vartheta) \cos(\varphi) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{r^2} xz, \\
|d_{yz}\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} (|2+1\rangle + |2-1\rangle) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin(\vartheta) \cos(\vartheta) \sin(\varphi) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{r^2} yz.
\end{aligned}$$

Радиальные части ВФ ($R_{nl}(r)$) в расчетах задаются в виде гауссовских функций:

$$\begin{aligned}
R_{00}(r) &= \sum_i C_i e^{-\beta_i r^2}, \\
R_{1m_l}(r) &= \sum_i C_i r e^{-\alpha_i r^2}, \\
R_{2m_l}(r) &= \sum_i C_i r^2 e^{-\alpha_i r^2}, \\
R_{3m_l}(r) &= \sum_i C_i r^3 e^{-\alpha_i r^2}.
\end{aligned}$$

В одноэлектронных волновых функциях спин электрона можно учесть, умножая орбитальную функцию $\Psi(k)$ на спиновую функцию, α или β .

Оказалось, что многоэлектронная волновая функция (6.19) не удовлетворяет принципу Паули, который утверждает, что не должно быть состояний с одинаковыми наборами четырех квантовых чисел, $\{n, l, m_l, s\}$. Поэтому используют симметризованную функцию (детерминант Слеттера).

Для примера рассмотрим случай трехэлектронного атома, где три электрона заселяют два энергетических уровня $\varepsilon_1(k_1)$ и $\varepsilon_2(k_2)$, характеризуемых наборами квантовых чисел k_1 и k_2 (см. рис. 6.5).

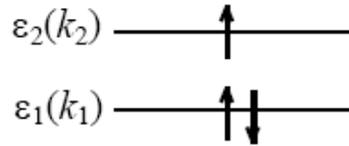


Рис. 6.5. Пример заселения двух уровней энергии тремя электронами

Волновая функция такого трехэлектронного атома будет представляться в виде следующего слеттеровского детерминанта:

$$\Psi' = (3!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \Psi_1(k_1) \cdot \alpha_1 & \Psi_1(k_1) \cdot \beta_1 & \Psi_1(k_2) \cdot \alpha_1 \\ \Psi_2(k_1) \cdot \alpha_2 & \Psi_2(k_1) \cdot \beta_2 & \Psi_2(k_2) \cdot \alpha_2 \\ \Psi_3(k_1) \cdot \alpha_3 & \Psi_3(k_1) \cdot \beta_3 & \Psi_3(k_2) \cdot \alpha_3 \end{vmatrix}. \quad (6.24)$$

Для упрощения формы записи этот слеттеровский детерминант может быть записан в следующем виде:

$$\Psi' = \left\{ \begin{matrix} + & - & + \\ k_1; k_1; k_2 \end{matrix} \right\}, \quad (6.25)$$

где фигурные скобки подразумевают этот детерминант.

Одно из свойств таких детерминантов может быть представлено равенствами:

$$\left\{ \begin{matrix} + & - & + \\ k_1; k_1; k_2 \end{matrix} \right\} = - \left\{ \begin{matrix} - & + & + \\ k_1; k_1; k_2 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} - & + & + \\ k_1; k_2; k_1 \end{matrix} \right\}. \quad (6.26)$$

Иногда наборы квантовых чисел одноэлектронных волновых функций обозначаются без надстрочных символов «+» или «-». Например,

$$K_j = \bar{k}_j,$$

где по-прежнему подразумевается набор из четырех квантовых чисел, $\{n, l, m_l, m_s\}$.

Обобщенный слеттеровский детерминант может быть записан в следующем раскрытом виде:

$$\begin{aligned} & \{K_1; K_2; \dots; K_N\} = \\ & = (N!)^{-1/2} \sum_{\underline{P}} (-1)^{\overline{P}} [\Psi_1(K_1) \Psi_2(K_2) \Psi_3(K_3) \dots \Psi_N(K_N)], \end{aligned} \quad (6.27)$$

где символ \underline{P} обозначает перестановку координат электронов среди состояний, определяемых наборами квантовых чисел K_1, K_2, \dots, K_N , а \overline{P} определяет четность перестановки – если перестановка четная, то $\overline{P} = +1$, в противном случае $\overline{P} = -1$.

Решения уравнения

$$\left\{ \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r_i) \right] \right\} \cdot \Psi = E' \Psi$$

вырождены по m_l и m_s , но зависят от квантовых чисел n и l . Поэтому энергии каждого из N электронов можно обозначать с помощью символов n и l с соответствующими для данного электрона значениями. Эти два квантовых числа обозначают электронную оболочку, к которой принадлежит данный электрон. Совокупностью N пар символов $\{(n_1 l_1), (n_2 l_2), \dots, (n_N l_N)\}$ определяется электронная конфигурация рассматриваемого N электронного атома. Если значения символов n и l в каких-то парах указанной совокупности совпадают (например в k парах), то выражение для электронной конфигурации упрощается путем обозначения таких пар символов выражением $(n l)^k$. Обычно в обозначении электронной конфигурации значения $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ заменяют на соответствующие им буквы s, p, d, f, g, h, \dots . Если число пар с одинаковыми символами n и l становится равным $2(2l + 1)$, то это значит что электронная оболочка $(n l)^{2(2l + 1)}$ является замкнутой. В такой оболочке $(n l)^{2(2l + 1)}$ присутствуют все наборы $K = (n, l, m_l, m_s)$, возможные при данных n и l . Наличие всех азимутальных чисел в замкнутой оболочке придает ей инертный характер. В частности, для нее полные орбитальный и спиновый моменты равны нулю. Дополнительные возмущения, конечно, могут привести к поляризации замкнутой оболочки, но, если эти возмущения малы, эффектами поляризации можно пренебречь.

Поэтому в подавляющем большинстве случаев квантово-механических расчетов влияние малых возмущений рассматривают только в отношении незаполненных электронных оболочек.

Если электроны вне замкнутых оболочек эквивалентны (обладают одинаковыми n и l), то в слеттеровском детерминанте эти числа можно не повторять. Например, электронная конфигурация иона Nd^{3+} записывается как $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^3$. У этого иона в незамкнутой оболочке находятся три $4f$ -электрона. Поэтому исходные собственные функции можно писать в следующем виде:

$$\left\{ \begin{matrix} + & + & - \\ 3 & 2 & 1 \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} + & + & + \\ 3 & 1 & -2 \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} - & - & + \\ 0 & -1 & -3 \end{matrix} \right\} \text{ и т.д.}$$

Здесь цифрами заданы величины m_l , а символы «+» и «-» определяют величину m_s (соответственно, $m_s = +1/2$ или $m_s = -1/2$). Величины n и l здесь не указаны, а только подразумеваются (в данном примере $n = 4$, а l соответствует f).

Напомним, что вышеизложенные результаты мы получили в приближении центрального поля. Однако это приближение в некоторых случаях оказывается слишком грубым. В таких случаях для уточнения результатов расчетов прибегают к теории возмущений. При этом полученные выше результаты могут быть использованы как стартовые. Их называют результатами нулевого порядка теории возмущений. Неучтенные взаимодействия рассматриваются как малые возмущения.

Будем считать несферическую часть электрон-электронного взаимодействия как возмущение. Вспомним при этом, что гамильтониан

$$\hat{H}' = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r_i) \right]$$

дает серию энергетических уровней (конфигураций), которые оказываются в значительной степени вырождены.

Используя, теорию возмущений, найдем, что вырождение уровней гамильтониана H' частично снимется возмущением

$$\Delta \hat{H} = \hat{H} - \hat{H}' = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (6.28)$$

Оказывается, что влияние первой суммы в этом операторе возмущения сводится к синхронному сдвигу уровней всей конфигурации в целом. Обычно этот член не рассматривается, поскольку интерес вызывает структура энергетических уровней одной конфигурации (основной). Но оператор

$$\hat{H}_{ee} = \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (6.29)$$

описывающий влияние несферической части электрон-электронного взаимодействия на структуру уровней энергии, действительно приводит к дополнительным расщеплениям вырожденных уровней энергии. Именно эту часть оператора энергии рассматривают как основное возмущение.

Электронная структура спектров зависит также от релятивистских эффектов. Они возникают вследствие того, что каждый из электронов атома (или иона) движется в электрическом поле ядра и остальных электронов с достаточно большой скоростью. Поскольку эта скорость все-таки остается далекой от скорости света, то основная часть релятивистских эффектов может быть учтена включением в гамильтониан атома оператора

$$\hat{H}_{so} = \frac{\hbar \hat{s}(\text{grad}U \times \bar{p})}{2m^2 c^2}, \quad (6.30)$$

где U – потенциал электрического поля, создаваемого ядром и остальными (кроме рассматриваемого) электронами; \bar{p} – импульс рассматриваемого электрона; m – его масса; c – скорость света; \hat{s} – спиновый угловой момент электрона. Компонента \hat{s}_z спинового момента электрона имеет два собственных значения ($m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$).

Так как в приближении центрального поля потенциал U зависит только от расстояния до ядра, то

$$\text{grad}U = \frac{\bar{r}}{r} \cdot \frac{dU}{dr}. \quad (6.31)$$

Поскольку векторное произведение $[\bar{r} \times \bar{p}]$ является оператором орбитального момента электрона ($[\bar{r} \times \bar{p}] = \hbar \hat{l}$), то выражение для \hat{H}_{so}

приобретает вид

$$\hat{H}_{so} = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} (\hat{s} \cdot \hat{l}). \quad (6.32)$$

Для многоэлектронного атома производят суммирование по всем электронам:

$$\hat{H}_{so} = \sum_i \xi(r_i) (\hat{s} \cdot \hat{l}), \quad (6.33)$$

где

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dU}{dr_i} \quad (6.34)$$

называют коэффициентом спин-орбитального взаимодействия.

Для свободных атомов и ионов сумма

$$\hat{H}_{ee} + \hat{H}_{so} \quad (6.35)$$

представляет собой самую большую поправку к оператору энергии атома, записанному в приближении центрального поля. Отметим, что поправки к энергиям электронов, получаемые с помощью данной суммы операторов, во много раз меньше энергетических интервалов между энергиями различных электронных конфигураций большинства атомов и ионов. Поэтому обычно расчеты ограничивают в пределах совокупности одноэлектронных состояний одной конфигурации. В нулевом приближении энергии этих состояний одинаковы. В качестве функций нулевого приближения берут слеттеровские детерминанты, которые для одной последовательности $\{(n_1 l_1), (n_2 l_2), \dots, (n_N l_N)\}$ могут быть получены перечислением всех возможных значений m_l и m_s .

Прямой метод вычисления поправок от возмущения (6.35) состоит в следующем. Строки и столбцы матрицы возмущения обозначаются символами базисных детерминантов. Затем вычисляются матричные элементы оператора возмущения (6.35), и составляется секулярное уравнение. Его решения и будут поправками к энергии электронных состояний нулевого приближения. Такая прямая процедура не вызывает

существенных трудностей только в случае самых простых атомов. Однако в случае сложных атомов число состояний в одной конфигурации может оказаться очень большим, что приведет к решению очень сложного секулярного уравнения. Например, в случае иона Cr^{3+} основная конфигурация $3d^3$ представлена 120 состояниями, а в случае Nd^{3+} в пределах конфигурации $4f^3$ оказываются уже 364 состояния. В обоих случаях в прямом методе возникает необходимость вычисления огромного количества матричных элементов ($120 \cdot 120 = 14400$ в первом случае и $364 \cdot 364 = 132496$ – во втором). Кроме того, что процедура вычислений становится чрезвычайно утомительной, в прямом методе мы не имеем возможностей для получения четких представлений о структуре электронных уровней и их взаимосвязи. Для того чтобы облегчить расчеты, необходимо учесть то, что электроны в атоме движутся вокруг общего центра. В приближении бесконечно тяжелого ядра в качестве такого центра рассматривают ядро данного атома. Следовательно, движение электронов можно характеризовать как импульсом, так и моментом импульса относительно ядра. В квантовой механике этим величинам ставятся в соответствие операторы импульса и углового момента. Разработан метод операторов углового момента, который существенно облегчает квантово механические расчеты спектра энергий атомных систем.

6.3. Состояния электрона в кристалле

Теперь попытаемся определить примерный вид спектра энергий электронов кристалла, содержащего большое количество атомов, связанных друг с другом химическими связями. Как мы знаем, кристалл представляет собой единую систему легких и тяжелых частиц (электронов и ядер, соответственно). Обозначим координаты электронов через r_1, r_2, \dots , а ядер – R_1, R_2, \dots . Стационарное состояние этих частиц должно описываться уравнением Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (6.36)$$

где \hat{H} – гамильтониан кристалла, Ψ – его собственная волновая функция, E – его собственное значение, или энергия кристалла. Волновая функция кристалла зависит от координат всех частиц:

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots) = \Psi(r_i; R_\alpha), \quad (6.37)$$

где для краткости через r_i обозначены координаты электронов, а через R_α – координаты ядер.

В кристалле оператор Гамильтона \hat{H} включает в себя все виды энергии, а именно:

1) кинетическую энергию электронов \hat{T}_e :

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right), \quad (6.38)$$

где m – масса электрона, \hbar – постоянная Планка h , деленная на 2π :
 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, $\Delta_i = \nabla_i^2$ – оператор Лапласа для i -го электрона:

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}; \quad (6.39)$$

2) кинетическую энергию ядер T_Z^Λ :

$$T_Z^\Lambda = \sum_\alpha T_\alpha^\Lambda = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right), \quad (6.40)$$

где M_α – масса ядра;

$$\Delta_\alpha = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}; \quad (6.41)$$

3) энергию попарного взаимодействия электронов U_e^Λ :

$$U_e^\Lambda = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij}^\Lambda \quad (6.42)$$

4) энергию попарного взаимодействия ядер U_Z^Λ :

$$U_Z^\Lambda = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi Z_\alpha \epsilon \epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta}^\Lambda, \quad (6.43)$$

где $Z_\alpha e$, $Z_\beta e$ – заряды ядер α и β ;

5) энергию взаимодействия электронов с ядрами U_{eZ}^Λ :

$$U_{eZ}^\Lambda = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi Z_\alpha \epsilon \epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} = \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha}^\Lambda; \quad (6.44)$$

6) энергию всех частиц во внешнем поле V^Λ :

$$V^\Lambda = V^\Lambda(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots). \quad (6.45)$$

Итак, гамильтониан кристалла во внешнем поле может быть записан в следующем виде:

$$H^\Lambda = T_e^\Lambda + T_Z^\Lambda + U_e^\Lambda + U_Z^\Lambda + U_{eZ}^\Lambda + V^\Lambda; \quad (6.46)$$

$$H^\Lambda \cdot \Psi = E \cdot \Psi.$$

Уравнение Шредингера (6.36) содержит $3(Z + 1) \cdot N$ переменных, если через N обозначить число атомов в кристалле. Так как в 1 см^3 содержится примерно $5 \cdot 10^{22}$ атомов, то при $Z = 14$ число переменных составляет $2 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$. Ясно, что это уравнение не может быть решено в общем виде. Это связано не только с техническими вычислительными трудностями, но и с принципиальными, поскольку современная квантовая механика по существу не имеет аппарата при решении задач для системы с большим числом частиц. Для того чтобы решить уравнение Шредингера системы взаимодействующих частиц, необходимо свести ее к системе невзаимодействующих частиц. В последнем случае уравнение для системы частиц распадается на систему уравнений, каждое из которых описывает движение одной частицы. Действительно, если гамильтониан системы может быть представлен в виде суммы гамильтонианов:

$$H^\Lambda = \sum_k H_k^\Lambda, \quad (6.47)$$

где H_k^Λ зависит только от координат k -ой частицы:

$$H_k^\Lambda = -\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k + U_k^\Lambda(r_k), \quad (6.48)$$

т.е. частицы не взаимодействуют, то уравнение Шредингера для системы решается следующим образом. Волновая функция системы представляется в виде слеттеровских детерминантов из волновых функций отдельных частиц, а энергия системы равна сумме энергий частиц:

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \Psi_1(k_1) & \dots & \Psi_1(k_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(k_1) & \dots & \Psi_N(k_N) \end{vmatrix} \quad (6.49)$$

и

$$E = \sum_k E_k, \quad (6.50)$$

где E_k и ψ_k связаны между собой соотношением

$$H_k^\Lambda \psi_k(r_k) = E_k \psi_k(r_k). \quad (6.51)$$

Переход от системы (6.46) взаимодействующих частиц к системе невзаимодействующих частиц возможен только в результате приближенного решения уравнения при более или менее очевидных упрощениях.

Ниже мы будем предполагать, что внешние поля отсутствуют:

$$V^\Lambda(r_1, \dots; R_1, \dots) = 0. \quad (6.52)$$

Прежде чем переходить к упрощениям уравнения Шредингера, запишем выражение для энергии кристалла

$$E = \int \Psi^*(r_1, \dots; R_1, \dots) H^\Lambda \Psi(r_1, \dots; R_1, \dots) d\tau, \quad (6.53)$$

где интегрирование ведется по координатам всех частиц:

$$d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dX_1 dY_1 dZ_1 \dots = d\tau_e d\tau_E. \quad (6.54)$$

Дальнейшее упрощение может быть достигнуто, используя адиабатическое приближение. Адиабатическое приближение, или приближение Борна – Оппенгеймера, учитывает различный характер движения легких (электронов) и тяжелых (ядер) частиц. Для быстро движущихся электронов важно мгновенное положение ядер, в то время как на движение ядер должно оказывать влияние не мгновенное положение электронов, а только их усредненное движение. Это утверждение легко понять применительно к многоэлектронным атомам. Ясно, движение ядра в силу его инерционности не следует за движением каждого электрона, а движется в усредненном поле всех электронов. В то же время сравнительно медленное движение ядра увлекает за собой электроны, вследствие чего целостность атома сохраняется. Подобное же положение должно иметь место и в кристалле.

Адиабатическое приближение позволяет разделить координаты электронов и ядер, что упрощает уравнение Шредингера. При этом гамильтониан кристалла разбивается на электронную и ядерную части.

По энергии при этом достигается точность порядка $\sqrt{\frac{m}{M}}$, но из теоретического рассмотрения выпадают некоторые процессы, связанные с тепловым колебанием решетки.

Волновая функция ядер Φ_Z определяется усредненным движением электронов, а волновая функция электронов Ψ_e зависит от мгновенного положения ядер. По энергии при этом достигается точность порядка $\sqrt{\frac{m}{M}}$, где m – масса электрона, а M – масса ядра. Однако при этом из теоретического рассмотрения выпадают некоторые процессы, связанные с тепловым колебанием решетки.

Но даже применение адиабатического приближения не позволяет решить уравнение Шредингера. Для движения вперед оно должно быть сведено к уравнению для одной частицы. Выше мы отмечали, что для системы большого числа электронов уравнение Шредингера распадается на систему независимых уравнений, если предположить, что электроны не взаимодействуют друг с другом. Поэтому возникает задача учесть взаимодействие электронов таким образом, чтобы в конечном итоге рассматривать вместо системы взаимодействующих электронов систему

невзаимодействующих электронов. Это достигается посредством введения так называемого самосогласованного поля. Для этого возьмем некоторый i -ый электрон, который находится в поле всех ядер и остальных электронов. Пусть нам удалось с помощью внешнего источника создавать в каждый момент времени такое же поле в точке нахождения i -го электрона, какое создается остальными электронами. Обозначим потенциальную энергию i -го электрона в этом поле через Ω_i . Очевидно, что она зависит от координат только i -го электрона: $\Omega_i = \Omega_i(r_i)$. Если бы нам удалось создавать такие поля для каждого электрона, то энергия попарного взаимодействия электронов можно было бы заменить суммой членов $\Omega_i(r_i)$:

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |r_i - r_j|} \rightarrow \sum_i \Omega_i(r_i) \quad (6.55)$$

Однако потенциальная энергия $\Omega_i(r_i)$ i -го электрона зависит не только от движения всех остальных электронов, но и косвенно от движения и самого i -го электрона, поскольку оно оказывает воздействие на движение остальных электронов. Поэтому поле $\Omega_i(r_i)$ не только определяет движение i -го электрона, но и само зависит от его движения, в силу чего оно было названо самосогласованным. Поле $\Omega_i(r_i)$ в принципе может быть найдено методом последовательных приближений.

Благодаря введению самосогласованного поля уравнение для системы электронов сводится к системе уравнений для одного электрона (заметим здесь, что идея самосогласованного поля была предложена физиками Хартри и Фоком). Введение самосогласованного поля позволяет рассматривать электроны как частицы не взаимодействующие. Тем самым квантовая механика подтверждает представление об электронном газе как газе идеальном.

6.4. Электрон в периодическом поле кристаллической решетки

Введение самосогласованного поля позволяет свести задачу для системы взаимодействующих частиц к одноэлектронной задаче. Обозначив потенциальную энергию произвольного i -го электрона буквой U без указания значка i :

$$U = U(r) = \Omega(r) + U(r, R_1, R_2, \dots), \quad (6.56)$$

можно представить гамильтониан произвольного электрона в виде:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r). \quad (6.57)$$

Энергия E электрона и его волновая функция находятся из уравнения

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r) \right] \psi(r) = E\psi(r). \quad (6.58)$$

Относительно потенциальной энергии $U(r)$ можно сказать, что она должна быть периодической функцией координат. Обозначим периоды идентичности решетки по трем произвольным направлениям через a_1 , a_2 , a_3 и через \mathbf{n} обозначим вектор

$$\mathbf{n} = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3. \quad (6.59)$$

где n_1 , n_2 , n_3 – произвольные целые числа; вектор \mathbf{n} называется вектором трансляции. Условие периодичности имеет вид

$$U(r + \mathbf{n}) = U(r). \quad (6.60)$$

Для описания периодичности кристаллического поля используют оператор трансляции $\hat{T}(\mathbf{n})$, который перемещает пространство на вектор \mathbf{n} , вследствие чего координаты всех точек $M(r)$ изменяются на \mathbf{n} , поэтому мы определим $\hat{T}(\mathbf{n})$ из условия:

$$\hat{T}(\mathbf{n})f(r) = f(r + \mathbf{n}). \quad (6.61)$$

Оператор трансляции имеет вид:

$$\hat{T}(\mathbf{n}) = e^{i\mathbf{n}\nabla}. \quad (6.62)$$

Если подействовать оператором трансляции на произвольную периодическую функцию, то результатом будет исходная периодическая функция:

$$\hat{T}(n)U(r) = U(r+n) = U(r). \quad (6.63)$$

Следовательно, произвольная периодическая функция является собственной функцией оператора $\hat{T}(n)$, соответствующей единичному собственному значению.

Поскольку собственные функции $\hat{T}(n)$ и \hat{H} совпадают, поэтому для собственных функций гамильтониана можно записать

$$\psi(r+n) = e^{i(kn)}\psi(r). \quad (6.64)$$

Условие (6.64) называется трансляционным свойством волновой функции. Можем сказать, что собственные функции оператора Гамильтона при движении электрона в периодическом поле удовлетворяют трансляционному условию (6.64).

Вектор k является характерным для данной волновой функции, поэтому его необходимо указывать в виде индекса внизу:

$$\psi(r) = \psi_k(r). \quad (6.65)$$

Но так как

$$\hat{H}\psi_k(r) = E\psi_k(r). \quad (6.66)$$

то мы можем утверждать, что энергия E должна быть функцией волнового вектора: $E = E(k)$. Нахождение этой зависимости представляет собой одну из важнейших задач современной физики твердого тела.

Решение уравнения Шредингера для электрона в периодическом поле $U(r+n) = U(r)$ должно иметь вид

$$\psi_k(r) = e^{i(kr)}\varphi(r) = e^{i(kr)}\varphi_k(r), \quad (6.67)$$

где $\varphi_k(r+n) = \varphi_k(r)$ является периодической функцией с периодичностью потенциального поля $U(r)$; $e^{i(kr)}$ представляет собой плоскую волну, идущую в направлении вектора k . Выражение (6.67) для $\psi_k(r)$ носит название волны Блоха, поскольку наглядно волновую функцию $\psi_k(r)$ можно представить в виде плоской волны $e^{i(kr)}$ с переменной амплитудой

$\varphi_k(r)$, модулированной в такт решетке кристалла. Подчеркнем, что здесь индекс k используется в качестве индекса функции $\varphi(r)$, поскольку при разных k функции $\varphi(r)$ могут быть различными.

Влияние периодического кристаллического поля на движущийся в кристаллической решетке электрон сводится, прежде всего, к тому, что вместо классических характеристик электрона (импульс и масса, которые являются сохраняющимися величинами), возникают новые характеристики (квазиимпульс и эффективная масса).

Разберемся с этим вопросом более детально.

Многие рассматриваемые в физике величины обладают важнейшим свойством – для них существуют законы сохранения, т.е. при определенных условиях эти величины сохраняются. Действительно, импульс $p = mv$ сохраняется при движении частицы в пространстве с постоянной потенциальной энергией. Момент импульса $M = [r \times p]$ сохраняется в поле с центральной симметрией $U(r)$. Энергия изолированной системы сохраняется, если функция Гамильтона $H(p, r)$ не зависит явно от времени. Эти же величины являются интегралами движения и в квантовой механике, что записывается в форме операторов: не зависящая явно от времени величина L сохраняется, если соответствующий ей оператор \hat{L} коммутирует с оператором Гамильтона, так как

$$\frac{dL}{dt} = \left[\frac{\Lambda}{H}, \frac{\Lambda}{L} \right] = \frac{1}{i\hbar} \left[\frac{\Lambda}{LH} - \frac{\Lambda}{HL} \right]. \quad (6.68)$$

Физической основой законов сохранения являются определенные свойства симметрии пространства и времени.

Действительно, закон сохранения импульса отражает однородность пространства; изотропность пространства приводит к закону сохранения момента количества движения; однородность времени приводит к закону сохранения энергии; неразличимость левого и правого винтов приводит к закону сохранения четности. Другими словами, наличие некоторой симметрии пространства и времени приводит к сохранению определенной физической величины. Если некоторое воздействие нарушает симметрию, то соответствующая ей величина начинает изменяться под влиянием этого же воздействия.

Рассматривая движение электрона в периодическом потенциальном поле решетки кристалла, мы можем высказать следующее утверждение: трансляционной симметрии потенциального поля решетки должна

соответствовать некоторая физическая величина, сохраняющаяся при движении частицы в этом поле. Эту величину называют квазиимпульсом. Простейшим основанием для названия «квазиимпульс» служит его размерность. Так как трансляционная симметрия отражает неизменность свойств пространства при его смещении на любое целое число периодов идентичности решетки, то квазиимпульс должен иметь ту же размерность, что и импульс, отражающий однородность, неизменность свойств пространства при произвольном смещении. В дальнейшем будет показано, что свойства квазиимпульса во многом подобны свойствам импульса. Квазиимпульсу P должен соответствовать оператор \hat{P} , коммутирующий с гамильтонианом решетки:

$$\hat{P}\hat{H} - \hat{H}\hat{P} = 0. \quad (6.69)$$

Таким образом, мы можем утверждать, что при движении электрона в поле решетки собственные функции операторов \hat{H} и \hat{P} должны совпадать, а между их собственными значениями должна быть некоторая функциональная связь:

$$E = E(P). \quad (6.70)$$

Другими словами, энергия электрона должна быть функцией квазиимпульса.

Оператор квазиимпульса имеет несколько более сложный вид, чем оператор импульса:

$$\hat{P}(r) = -i\hbar\nabla + i\hbar|\nabla \ln \phi_k(r)|. \quad (6.71)$$

Оказывается, что квазиимпульс меняется под действием непериодической части потенциального поля $-\left[\nabla V(r)\right]$. Это означает, что при любых нарушениях идеальности поля решетки происходит изменение квазиимпульса P и, следовательно, на любых нарушениях идеальной структуры решетки должно происходить рассеяние электронных волн. Такими нарушениями периодичности $U(r)$ являются тепловые колебания и дефекты решетки. Рассеяние на них является физической причиной конечного сопротивления электрическому току. Если на идеальный кристалл наложить внешнее силовое поле $V(r)$,

то квазиимпульс меняется только под действием внешней силы F_a , в то время как импульс меняется в результате действия внешних F_a и внутренних $F_i = -[\nabla U(r)]_{\text{сил}}$:

$$\frac{dp}{dt} = F_i + F_a. \quad (6.72)$$

Как было сказано выше, еще одним результатом влияния периодического поля кристалла на прямолинейное движение электрона оказывается анизотропная эффективная масса, величина которой зависит от направления движения электрона в кристаллической решетке. Эта масса является тензорной величиной. В расчетах первоначально определяется тензор обратной эффективной массы, компоненты которой определяются как вторые производные от энергии электрона по его квазиимпульсу:

$$m^{*-1} = \frac{\partial^2 E}{\partial P_i \partial P_j}. \quad (6.73)$$

Вопросы для самопроверки

1. Представьте вид волновой функции свободного электрона, запертого в одномерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками.
2. Выпишите равенство, определяющее дискретные значения энергии свободного электрона, запертого в одномерной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками.
3. Как зависят интервалы между уровнями энергии этого электрона от размера ямы?
4. Как выглядит спектр энергий электрона атома водорода и какие квантовые числа характеризуют эти уровни?
5. Каким квантовым переходам соответствуют линии оптического поглощения Бальмера и Лаймана?
6. Как представляются плотности распределения электрона, находящегося в состояниях с квантовым числом $l = 0$ или $l = 1$?
7. Какой дополнительный член добавляется в оператор электронной энергии атома при переходе от водородного атома к атому, содержащему несколько электронов?

8. Как выглядит математическое выражение для волновой функции многоэлектронного атома, учитывающее принцип Паули?

9. Нарисуйте графики радиального распределения плотности для электрона, находящегося в состояниях с квантовыми числами $\{n = 1; l = 0\}$ или $\{n = 1; l = 0\}$.

10. К каким изменениям рассчитанного спектра энергий электрона приводит учет спин-орбитального взаимодействия?

11. Как меняется спектр энергий электронов при конденсации отдельных атомов и образовании кристалла?

12. Каким образом физикам-теоретикам удалось показать, что электроны проводимости в кристаллах металлов и полупроводников могут рассматриваться как газ невзаимодействующих частиц?

13. Что представляет собой самосогласованное поле Хартри – Фока?

14. Что такое вектор трансляции и как его применяют для описания периодического поля ионных остовов в кристаллах металлов и полупроводников?

ГЛАВА 7. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ПРОВОДИМОСТИ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

7.1. Квантовая статистика Ферми – Дирака

Свободные электроны, образующие в металлах электронный газ, по своим свойствам отличны от молекул газа. Газ молекул подчиняется статистике Максвелла – Больцмана, а электронный газ – статистике Ферми – Дирака. Рассмотрим различия между этими статистиками.

1. Статистике Максвелла – Больцмана подчиняются частицы, движение которых согласуется с законами классической механики. Состояние любой такой частицы однозначно определяется ее координатами x, y, z и составляющими ее импульса p_x, p_y, p_z . Значения этих шести переменных могут меняться непрерывно. Считаются различными состояниями, отличающиеся бесконечно малыми величинами соответствующих координатных компонент и компонент импульса.

Электроны обладают волновыми свойствами. Поэтому энергия и другие характеристики их движения оказываются квантованными, будучи решениями волнового уравнения Шредингера. Они квантованы и соответствуют определенному квантовому состоянию электрона. Здесь работает принцип неопределенности Гейзенберга, согласно которому должно выполняться соотношение:

$$dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z \geq h^3, \quad (7.1)$$

где h – постоянная Планка. Произведение $dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$ представляет элемент шестимерного фазового пространства $d\tau$. Соотношение (7.1) говорит о том, что различным элементам 6-мерного фазового пространства $d\tau$ будут соответствовать различные квантовые состояния электрона лишь в том случае, если размер этих элементов не меньше h^3 . Поэтому в квантовой статистике за элементарную ячейку 6-мерного фазового пространства принимается объем, равный

$$d\tau = h^3. \quad (7.2)$$

При рассмотрении свободных электронов предполагается, что их потенциальная энергия одинакова во всех точках металла, вследствие чего их распределение в объеме V является равномерным. В этом случае вместо

6-мерного фазового пространства X, Y, Z, P_x, P_y, P_z , пользуются 3-мерным пространством импульсов P_x, P_y, P_z и разбивают его на элементарные ячейки размером

$$d\tau = \frac{h^3}{V}. \quad (7.3)$$

Каждой такой ячейке соответствует отдельное квантовое состояние, отличное от других состояний.

Таким образом, первое отличие квантовой статистики от статистики Максвелла – Больцмана состоит в методе деления фазового пространства на элементарные ячейки. Классическая статистика не делает никаких ограничений на величину этих ячеек, полагая, что они могут быть сколь угодно малыми. Квантовая же статистика считает, что физический смысл имеют лишь ячейки размером не менее h^3 для 6-мерного фазового пространства и h^3/V – для 3-мерного пространства импульсов.

2. Электроны подчиняются принципу Паули. Согласно этому принципу, в твердом теле в каждом квантовом состоянии с энергией E может находиться не более двух электронов, отличающихся друг от друга направлением спинов. Это означает, что каждая ячейка h^3/V пространства импульсов, соответствующая данному квантовому состоянию, может вместить не более 2 электронов.

3. Статистика Максвелла – Больцмана индивидуализирует молекулы газа, считая, что их можно отличать друг от друга. Поэтому перестановка местами двух молекул, находящихся в разных состояниях, приводит, согласно классической статистике, к новому микросостоянию системы. Квантовая же статистика Ферми – Дирака считает все частицы неотличимыми друг от друга. Поэтому перестановка их местами не приводит к появлению нового микросостояния.

Функция распределения Ферми – Дирака

Основная задача статистики Ферми – Дирака, как и любой другой физической статистики, состоит в отыскании функции распределения f_F , отвечающей равновесному (наивероятнейшему) состоянию системы и имеющей следующий смысл.

Представим себе кусок металла объемом V , в котором находится N свободных электронов, образующих электронный газ. Построим пространство импульсов с осями координат P_x, P_y, P_z . Разобьем это пространство на элементарные ячейки объемом h^3/V .

Каждой такой ячейке соответствует определенное квантовое состояние с энергией E . Функция распределения выражает вероятность заполнения этих ячеек электронами, или, что то же самое, среднюю степень заполнения ячеек электронами. Так, ячейки, для которых $f_F = 1/2$, заполнены в среднем наполовину, ячейки, для которых $f_F = 1$, заполнены целиком и т. д.

Статистический расчет, основанный на учете указанных выше свойств частиц электронного газа, приводит к следующему выражению для f_F :

$$f_{\delta} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}. \quad (7.4)$$

Здесь E – энергия, соответствующая заполняемой ячейке, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, μ – химический потенциал, отнесенный к отдельной частице и равный:

$$\mu = \frac{U - TS + pV}{N},$$

где U – внутренняя энергия системы, S – энтропия, V – объем системы, p – давление, N – число частиц в системе. Химический потенциал выражает работу, которая затрачивается при данных условиях на увеличение числа частиц системы на единицу. При равенстве химических потенциалов какого-либо вещества, находящегося в двух соприкасающихся фазах, устанавливается равновесие, при котором не происходит направленного переноса частиц из одной фазы в другую. В частности, при равенстве химических потенциалов двух соприкасающихся электронных проводников между ними устанавливается равновесие, при котором потоки электронов, идущие из одного проводника в другой, оказываются одинаковыми; μ называют также энергией Ферми. При $E = \mu$ имеем $f_F = 1/2$. Следовательно, энергии Ферми μ соответствуют квантовые состояния, вероятность (средняя степень) заполнения которых равна половине.

Распределение электронов по составляющим импульса

Функция распределения позволяет определить число электронов, составляющие импульса которых лежат в интервалах от p_x до $p_x + dp_x$, от p_y до $p_y + dp_y$, от p_z до $p_z + dp_z$. С этой целью построим в пространстве

импульсов элемент фазового объема $dp_x dp_y dp_z$ и разобьем его на ячейки h^3/V . Число таких ячеек будет равно:

$$Z = \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3/V} = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z. \quad (7.5)$$

Поделив правую и левую части этого выражения на объем металла V , получим число ячеек в элементе $dp_x dp_y dp_z$ для единицы объема металла:

$$z = \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3}. \quad (7.6)$$

Так как вероятность того, что любая из этих ячеек занята, равна f_F и в каждой из них может разместиться, согласно принципу Паули, 2 электрона, то число электронов в единице объема металла, составляющие импульса которых лежат в интервалах от p_x до $p_x + dp_x$, от p_y до $p_y + dp_y$, от p_z до $p_z + dp_z$, будет равно:

$$dn(p_x, p_y, p_z) = z \cdot 2f_F = \frac{2}{h^3} \frac{dp_x dp_y dp_z}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}. \quad (7.7)$$

Распределение электронов по энергиям

Можно определить число электронов в единице объема металла, энергия которых заключена в интервале от E до $E + dE$. Для этого представим в пространстве импульсов две концентрические сферы с радиусами p и $p + dp$. Этим сферам соответствуют энергии E и $E + dE$. Объем шарового слоя между сферами равен $4\pi p^2 dp$. В нем разместится Z элементарных ячеек h^3/V :

$$Z = \frac{4\pi p^2 dp}{h^3/V}. \quad (7.8)$$

Так как $p^2 = 2mE$ и $dp = (m/2E)^{1/2}$, то для Z получим следующее выражение:

$$Z = \frac{2\pi V (2m)^{3/2} E^{1/2} dE}{h^3}. \quad (7.9)$$

Поделив правую и левую части этого выражения на объем металла V , определим число квантовых состояний (число ячеек) в единице объема металла, приходящееся на интервал энергий от E до $E + dE$:

$$z = \frac{2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE}{h^3}. \quad (7.10)$$

На рис. 7.1 показана зависимость числа квантовых состояний (числа ячеек) z от энергии E . Площадь заштрихованной плоскости соответствует числу ячеек (числу квантовых состояний), приходящемуся на интервал dE .

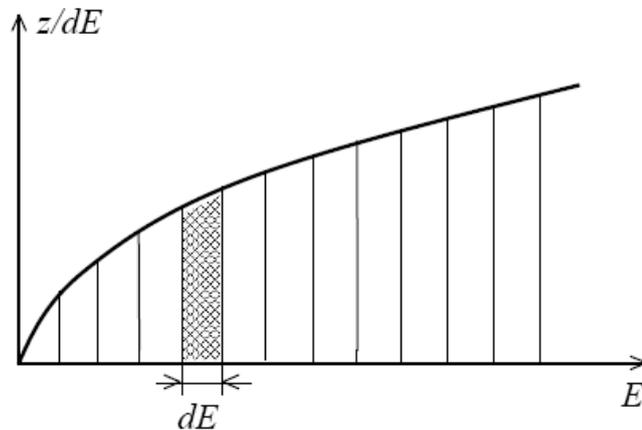


Рис. 7.1. Распределение квантовых состояний по энергиям

Из рис. 7.1 видно, что с увеличением E площадь полосок возрастает. Это означает, что в равных по величине интервалах dE содержится тем больше ячеек z , чем выше энергия E , соответствующая этим ячейкам. Иначе говоря, энергетические уровни, соответствующие квантовым состояниям, располагаются тем ближе друг к другу, чем выше энергия, отвечающая этим уровням (рис. 7.2).

Найдем число электронов в единице объема металла, энергия которых лежит в интервале от E до $E + dE$, умножив число ячеек (7.10) на f_F и на 2:

$$dn(E) = 2f_{\delta} z = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{E^{1/2} dE}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}. \quad (7.11)$$

Эта формула выражает закон распределения электронов по энергиям.

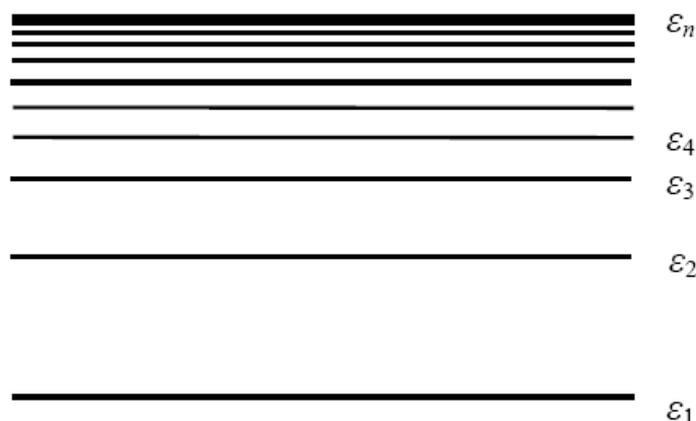


Рис. 7.2. Расположение уровней энергии электронов в металле

Распределение электронов по импульсам

Если в формулу (7.11) вместо E и dE подставить соответственно $(p^2/2m)$ и (pdp/m) , то получится следующее выражение для $dn(p)$:

$$dn(p) = \frac{4\pi p^2}{h^3} \frac{dp}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}. \quad (7.12)$$

Соотношение (7.12) определяет число электронов в единице объема металла, полные импульсы которых заключены в интервале от p до $p + dp$.

7.2. Вырожденный и невырожденный электронный газ

Различие между молекулярным и электронным газом выступает особенно резко при температуре абсолютного нуля.

Распределение молекул идеального газа, не подверженного действию силового поля, описывается функцией Максвелла – Больцмана:

$$f = N \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (7.13)$$

Выше показано, что при абсолютном нуле f обращается в бесконечность. Это выражает тот факт, что при $T = 0$ К фазовые точки, изображающие состояние молекул в пространстве импульсов, стягиваются в начало координат и плотность их распределения становится бесконечно большой.

Распределение свободных электронов в металле описывается функцией Ферми – Дирака:

$$f_F = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}. \quad (7.14)$$

На рис. 7.3 показан график этой функции для $T = 0$ К; μ_0 представляет собою энергию Ферми при $T = 0$ К. При $E < \mu_0$ разность $(E - \mu_0) < 0$ и выражение (7. 14) можно переписать в следующем виде:

$$f_F = \frac{1}{\left[\exp\left(\frac{\mu_0 - E}{kT}\right)\right]^{-1} + 1}.$$

Так как $(E - \mu_0) < 0$, то при $T \rightarrow 0$, $\exp[(\mu_0 - E)/(kT)] \rightarrow \infty$ и $f_F \rightarrow 1$. При $E > \mu_0$ разность $(E - \mu_0) > 0$, вследствие чего при $T \rightarrow 0$, $\exp[(E - \mu_0)/(kT)] \rightarrow \infty$ и $f_F \rightarrow 0$.

Таким образом, при абсолютном нуле температур в интервале энергий от 0 до μ_0 функция распределения Ферми – Дирака равна 1. При переходе через μ_0 она скачкообразно падает до нуля. Это означает, что при абсолютном нуле свободные электроны занимают все дозволенные энергетические уровни, вплоть до энергии μ_0 (вероятность заполнения этих уровней равна 1). Уровни же, энергия которых выше μ_0 , остаются совершенно свободными (вероятность их заполнения равна 0). Следовательно, энергия Ферми μ_0 представляет собою максимальную энергию, которую могут иметь свободные электроны при абсолютном нуле. Она является константой, в значительной мере характеризующей электрические свойства металлов.

Если по оси абсцисс откладывать порядковый номер энергетических уровней, занятых электронами, то последним из них будет уровень $N/2$, где N – число свободных электронов в твердом теле. Этому уровню соответствует энергия μ_0 . Поэтому его называют уровнем Ферми.

На рис. 7.4 показана кривая распределения свободных электронов по энергиям при $T = 0$ К, являющаяся графиком функции (7.11). По своему характеру эта кривая совпадает с кривой рис. 7.1, изображающей зависимость числа квантовых состояний $z(E)$ от энергии E .

Такое совпадение понятно, так как при абсолютном нуле для всех состояний, для которых $E < \mu_0$, $f_F = 1$, вследствие чего $dn(E) = 2zf_F = 2z$. При переходе через μ_0 величина f_F скачкообразно падает до нуля, поэтому и $dn(E)$ в этой точке также скачкообразно падает до нуля.

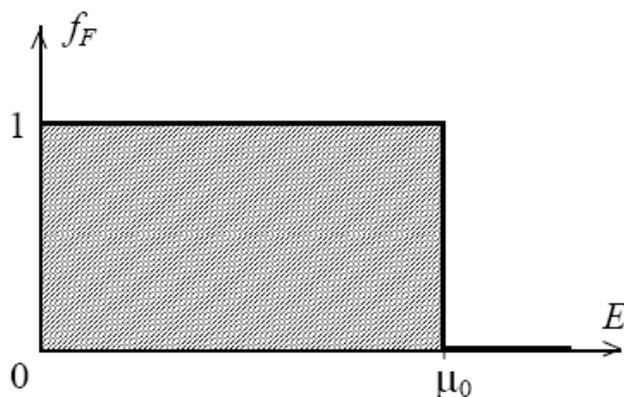


Рис. 7.3. График функции распределения Ферми – Дирака при $T = 0$ К

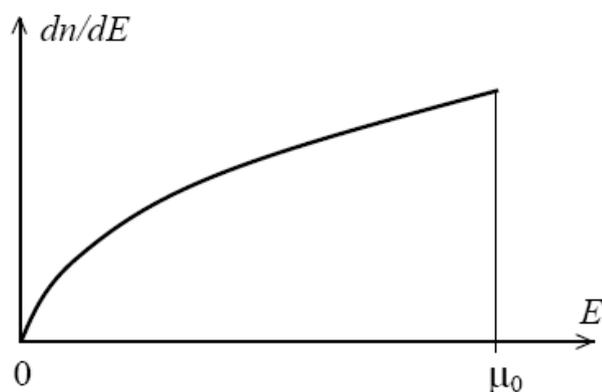


Рис. 7.4. Распределение электронов по энергиям при $T = 0$ К

Итак, при абсолютном нуле распределение свободных электронов, описываемое функцией Ферми – Дирака, резко отличается от распределения молекул газа, подчиняющихся статистике Максвелла – Больцмана.

Согласно классической статистике, при температуре абсолютного нуля прекращается тепловое движение молекул газа и их кинетическая энергия обращается в нуль. Кинетическая же энергия свободных электронов при абсолютном нуле не равна нулю. Как видно из рис. 7.4, она меняется от значений, близких к 0, до μ_0 ; μ_0 можно определить следующим образом. При абсолютном нуле в интервале энергий от 0 до μ_0 функция распределения $f_F = 1$ и

$$dn(E) = 2z = \frac{4\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE}{h^3}.$$

Интегрируя это выражение по энергиям от 0 до μ_0 , получим общее число свободных электронов в единице объема металла:

$$n = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\mu_0} E^{1/2} dE = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{2}{3} (\mu_0)^{3/2}.$$

Отсюда имеем:

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (7.15)$$

Как показывает расчет, средняя энергия электрона равна $(3/5)\mu_0$:

$$\bar{E} = \frac{3}{5} \mu_0 = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (7.16)$$

Подставляя в формулу (7.16) $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж · с, $m = 9 \cdot 10^{-31}$ кг, $n = 6 \cdot 10^{28}$ м⁻³, получим: $E = 9 \cdot 10^{-19}$ Дж = 5,4 эВ. Такую энергию молекулы обычного газа имели бы при температуре в несколько десятков тысяч градусов.

Тот факт, что свойства электронного газа в металлах резко отличны от свойств обычного молекулярного газа и его распределение не подчиняется законам классической статистики, говорит, что электронный газ находится в вырожденном состоянии.

Если, однако, в функции распределения Ферми – Дирака

$$f_F = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}$$

экспоненциальный член, стоящий в знаменателе, будет значительно больше 1, то единицей в знаменателе можно пренебречь и выражение для функции распределения можно записать в следующем виде:

$$f_F \rightarrow f_B = \exp\left(\frac{\mu - E}{kT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (7.17)$$

Выражение (7.17) представляет собою функцию распределения Максвелла-Больцмана.

Таким образом, при $E - \mu \gg kT$ распределение Ферми – Дирака переходит в распределение Максвелла – Больцмана, вырождение у электронного газа снимается и он начинает следовать законам классической статистики как обычный газ. Очевидно, что это утверждение справедливо при

$$\exp\left(-\frac{\mu}{kT}\right) \gg 1. \quad (7.18)$$

Вычислим значение этой экспоненты.

На основании (7.11)

$$dn(E) = 2z = \frac{4\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE}{h^3} \cdot f_F.$$

Если

$$\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) \gg 1,$$

то

$$f_F = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad dn(E) = \frac{4\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE}{h^3} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

Интегрируя по энергии в пределах от 0 до ∞ , получим число электронов в единице объема:

$$n = 2 \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2},$$

Откуда

$$\exp\left(-\frac{\mu}{kT}\right) = \frac{2}{n} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}.$$

Поэтому условие снятия вырождения (7.18) можно записать следующим образом:

$$\frac{1}{n} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1. \quad (7.19)$$

При выполнении обратного неравенства:

$$\frac{1}{n} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \ll 1, \quad (7.20)$$

электронный газ будет вырожденным и применять к нему статистику Максвелла – Больцмана нельзя.

Из выражения (7.20) следует, что вырождению газа электронов способствуют малая масса его частиц, высокая их концентрация и низкая температура. В качестве примера определим состояние электронного газа в металлах при температурах $T = 300$ К (комнатная температура) и $T = 2000$ К. Приняв $m = 9 \cdot 10^{-31}$ кг и $n = 6 \cdot 10^{28}$ м³ и подставив в соотношение (7.20) численные значения остальных констант, получим: для $T = 300$ К

$$\frac{1}{n} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \approx 2 \cdot 10^{-4},$$

а для $T = 2000$ К

$$\frac{1}{n} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \approx 3 \cdot 10^{-3}.$$

В обоих случаях получилась величина, значительно меньшая 1. Поэтому во всех металлах электронный газ оказывается вырожденным даже при температурах в несколько тысяч градусов. Это вызвано малой величиной массы электрона и очень высокой концентрацией электронного газа в металлах. При тех же условиях протонный газ был бы газом невырожденным только потому, что масса протона примерно в 2000 раз больше массы электрона (для протонного газа левая часть соотношения (7.19) оказывается равной 2700 для $T = 2000$ К и 15 для $T = 300$ К).

В полупроводниках концентрация электронного газа много меньше, чем в металлах, и составляет $10^{18}-10^{24} \text{ м}^{-3}$. При комнатной температуре левая часть соотношения (7.19) оказывается в этом случае равной $10^{-6}-10^{-1}$. Отсюда видно, что в полупроводниках электронный газ вследствие своей низкой концентрации является в большинстве случаев (но не всегда) газом невырожденным и подчиняется классической статистике Максвелла – Больцмана.

Можно оценить ту температуру T_K , при которой вырождение электронного газа в металлах снимается. Грубую оценку T_K можно получить, приравняв единице левую часть (7.19). Тогда будем иметь:

$$T_K = \frac{n^{2/3} h^2}{2\pi m k}.$$

Подстановка в эту формулу n , h , k , m ($h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $m = 9 \cdot 10^{-31}$ кг, $n = 6 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$) дает для T_K величину порядка $5 \cdot 10^4$ град.

Следовательно, только выше нескольких десятков тысяч градусов электроны металла (если бы таковой мог существовать при этих температурах в конденсированном состоянии) удовлетворяли бы законам обычных газов и подчинялись бы статистике Максвелла – Больцмана.

На рис. 7.5 показана зависимость энергии электронного газа от температуры. При температурах выше T_K электронный газ является невырожденным и его энергия, как и энергия обычного газа, меняется пропорционально T (участок AB). Ниже T_K электронный газ становится вырожденным, и его энергия и скорость движения электронов перестают практически зависеть от температуры (участок BC).

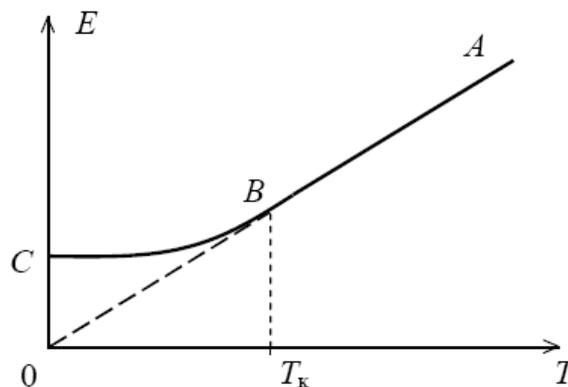


Рис. 7.5. Зависимость энергии электронного газа от температуры

7.3. Влияние температуры на распределение электронов, теплоемкость электронного газа

При температуре $T = 0$ К свободные электроны металла занимают все энергетические уровни вплоть до уровня Ферми μ_0 . Уровни, расположенные выше уровня Ферми, остаются совершенно свободными. Графиком функции распределения является ломаная линия (см. рис. 7.3), удовлетворяющая следующему уравнению:

$$f = \begin{cases} 1 & \text{при } E \leq \mu_0; \\ 0 & \text{при } E > \mu_0. \end{cases} \quad (7.21)$$

С повышением температуры электроны подвергаются тепловому возбуждению и переходят на более высокие энергетические уровни, вследствие чего меняется характер распределения их по состояниям. Однако в интервале температур, в котором энергия теплового движения kT остается значительно меньшей энергии Ферми μ_0 , т. е. в котором выполняется условие

$$kT \ll \mu_0, \quad (7.22)$$

тепловому возбуждению могут подвергаться электроны лишь узкой полосы порядка kT , непосредственно расположенной вблизи уровня Ферми (рис. 7.6). Электроны более глубоких уровней остаются практически незатронутыми, так как энергия теплового движения kT недостаточна для их перевода выше уровня Ферми.

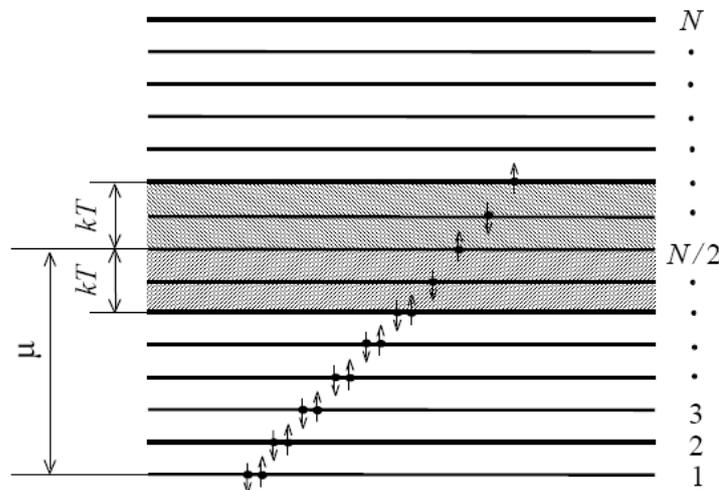


Рис. 7.6. Тепловое возбуждение электронов

Таким образом, в результате теплового возбуждения устанавливается новое распределение электронов по состояниям. На рис. 7.7 пунктиром показана кривая распределения электронов при $T = 0$ К, сплошной линией – кривая распределения при температуре, отличной от абсолютного нуля, но удовлетворяющей условию (7.22). Из рис. 7.7 видно, что эти кривые отличаются друг от друга лишь характером спада правых частей: в то время как при $T = 0$ К спад кривой в точке μ происходит скачкообразно по вертикальной прямой, при $T > 0$ этот спад протекает по плавной кривой ABC , асимптотически сливающейся с осью абсцисс.

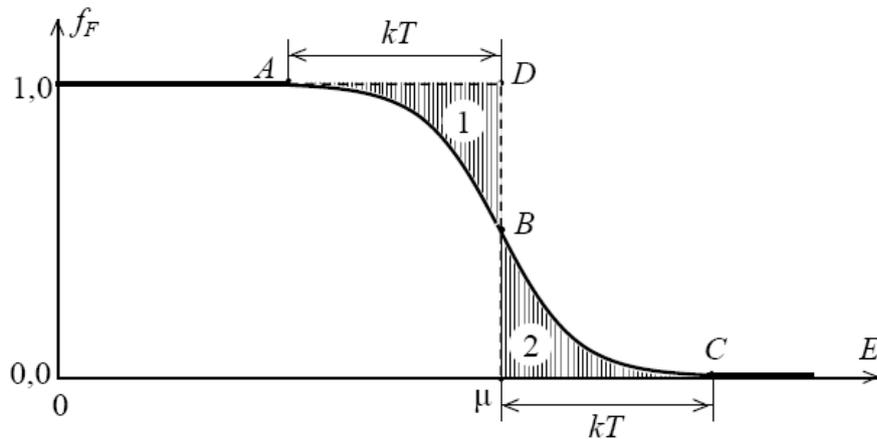


Рис. 7.7. График функции распределения Ферми – Дирака при $T > 0$ К

На рис. 7.7 видно, что при температурах, удовлетворяющих условию (7.22), тепловому возбуждению подвергаются электроны лишь уровней, тесно примыкающих к уровню Ферми. Распределение же электронов, располагающихся на более глубоких уровнях, остается таким же, как и при абсолютном нуле. Важно заметить, что плавная кривая ABC , которая в области низких энергий E сливается с горизонтальной прямой $f_F = 1$, в области высоких энергий переходит в кривую, соответствующую распределению Максвелла. На рис. 7.7 заштрихованные площадки пропорциональны числу электронов, покидающих состояния с энергией $E < \mu$ (площадка 1) и переходящих на уровни, расположенные выше уровня Ферми μ (площадка 2). По величине эти площадки равны друг другу, так как соответствуют одному и тому же числу электронов.

Произведем приближенную оценку этого числа, которое обозначим как ΔN . В интервале энергий от 0 до μ располагается $N/2$ энергетических уровней, где N – число свободных электронов в одном киломоле металла. Упрощая задачу, мы можем считать, что эти уровни отстоят друг от друга на одинаковом расстоянии, именно на расстоянии

$$\Delta E = \frac{\mu}{(N/2)}.$$

Термическому возбуждению подвергаются электроны энергетической полосы шириной kT , расположенной ниже уровня Ферми (рис. 7.6). В этой полосе размещается

$$\frac{kT}{\Delta E} = \frac{kT}{2\mu} N$$

уровней, на каждом из которых может находиться не более двух электронов. До теплового возбуждения все они занимали места ниже уровня Ферми. Полагая, что в результате теплового возбуждения выше уровня Ферми оказывается не более половины этих электронов, получим следующее приближенное соотношение для ΔN :

$$\Delta N \approx \frac{kT}{2\mu} N. \quad (7.23)$$

При комнатной температуре $kT \approx 0,025$ эВ, $\mu = 3-10$ эВ, поэтому

$$\frac{\Delta N}{N} \cdot 100 \% < 1 \% .$$

Таким образом, во всем диапазоне температур, в котором электронный газ в металле является вырожденным, его распределение мало отличается от распределения при абсолютном нуле. Тепловому возбуждению подвергается лишь незначительная доля электронов, располагающихся у уровня Ферми. При комнатной температуре эта доля составляет меньше 1 % от общего числа электронов проводимости. Так как при температурах, при которых возможно существование конденсированного состояния металла, электронный газ в нем является всегда вырожденным, то рассмотренные закономерности распределения электронов в металлах остаются справедливыми практически во всех случаях.

То обстоятельство, что при обычных температурах термическому возбуждению подвергается лишь незначительная часть свободных электронов, делает понятным, почему теплоемкость электронного газа оказывается чрезвычайно малой по сравнению с теплоемкостью решетки.

При термическом возбуждении каждый электрон поглощает энергию, по порядку величины равную kT . Энергия, поглощаемая всем электронным газом, равна произведению kT на число электронов ΔN , испытывающих термическое возбуждение:

$$\Delta E \approx \Delta N \cdot kT = N kT \frac{kT}{2\mu}. \quad (7.24)$$

Для одного киломоля металла, отдающего в электронный газ по одному электрону от каждого атома, N равно числу Авагадро, а произведение Nk равно универсальной газовой постоянной R . Поэтому энергия, поглощенная электронным газом в результате теплового возбуждения части электронов, равна:

$$\Delta E = RT \frac{kT}{2\mu}. \quad (7.25)$$

Теплоемкость электронного газа при постоянном объеме равна:

$$C_V = \frac{d(\Delta E)}{dT} = R \frac{kT}{\mu}. \quad (7.26)$$

Теплоемкость же невырожденного одноатомного газа, подчиняющегося классической статистике, равна:

$$C_{V(\text{кл})} = \frac{3}{2} R.$$

Поделив (7.26) на $C_{V(\text{кл})}$, получим:

$$\frac{C_V}{C_{V(\text{кл})}} = \frac{2 kT}{3 \mu}. \quad (7.27)$$

Из соотношения (7.27) видно, что теплоемкость вырожденного электронного газа в металле во столько раз меньше теплоемкости невырожденного одноатомного газа, во сколько раз kT меньше μ . Для комнатных температур $kT/\mu \approx 0,01$, поэтому $C_V \approx 0,01 \cdot C_{V(\text{кл})}$. Это хорошо согласуется с опытом и снимает трудность, существовавшую в классической теории металлов при трактовке их теплоемкости.

Теперь рассмотрим кратко зависимость энергии Ферми от температуры. С повышением температуры μ , представляющий собою химический потенциал, отнесенный к одному электрону:

$$\mu = \frac{U - TS + pV}{N},$$

уменьшается, и уровень Ферми смещается влево от μ_0 (см. рис. 7.7). Количественное соотношение, выражающее зависимость μ от T , можно получить следующим образом. Интегрируя (7.11) по энергиям в пределах от 0 до ∞ , мы получим общее число свободных электронов в единице объема металла:

$$n = \frac{4\pi(2m)^{2/3}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{E}}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} dE.$$

Интеграл, стоящий в правой части, в общем виде не берется. Приближенное вычисление его для области низких температур, в которой выполняется условие (7.22), приводит к следующему результату:

$$n \approx \frac{4\pi(2m)^{2/3}}{h^3} \cdot \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right].$$

Полагая в малом слагаемом $\mu \approx \mu_0$ и решая уравнение относительно μ , получим:

$$\mu \approx \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (7.28)$$

Так как вплоть до точки плавления металла kT остается значительно меньше μ_0 , то снижение μ с повышением T оказывается настолько малым, что во многих случаях им можно пренебречь и энергию Ферми при любой температуре считать равной μ_0 . Однако в контактных явлениях, протекающих в месте соприкосновения разнородных проводников, зависимость (7.28) играет важную роль.

7.4. Квантовая модель свободных электронов

Первой удачной попыткой объяснения электрических и магнитных свойств твердых тел, в первую очередь металлов, явилась теория свободных электронов. Она исходит из представления, что металл содержит свободные электроны, способные перемещаться по всему объему. Положительный заряд, компенсирующий заряд электронов, распределен в металле с равномерной плотностью и создает поле с постоянным положительным потенциалом V_0 . Во многих задачах этот потенциал полагается равным нулю, и свободные электроны наделяются лишь кинетической энергией, подобно частицам идеального газа. У поверхности металла потенциал резко падает от V_0 до 0, а потенциальная энергия электрона увеличивается с $U_0 = -eV_0$ до 0 (рис. 7.8). Это позволяет рассматривать металл как потенциальную яму (потенциальный ящик), заполненную свободными электронами.

Решение задачи о движении микрочастицы в потенциальной яме (см. выше) могут быть использованы и для описания движения свободных электронов в металле. Именно, если внутренний потенциал металла положить равным нулю, что не нарушает общности решения задачи, то уравнение Шредингера для свободного электрона будет совпадать с уравнением:

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0, \quad (7.29)$$

где

$$k^2 = \frac{8\pi^2 mE}{h^2}. \quad (7.30)$$

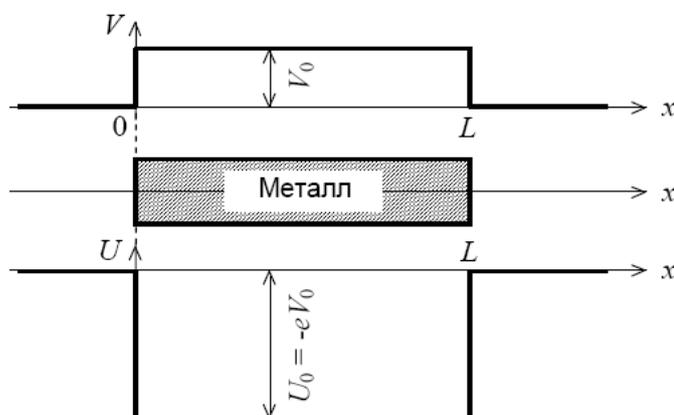


Рис. 7.8. Внутренний потенциал металла V_0 и потенциальная энергия электрона в металле U

В этих равенствах k – волновой вектор, E – энергия электрона. График зависимости E от k представляет собой параболу. Так как электрон не может свободно покидать металл, то волновая функция на его границах (в точках $x = 0$ и $x = L$) должна обращаться в нуль. Поэтому краевыми условиями задачи являются:

$$\psi(0) = 0, \quad \psi(L) = 0. \quad (7.31)$$

Этим условиям удовлетворяют следующие решения уравнения (7.29):

$$\psi_n(x) = A \sin(k_n x), \quad (7.32)$$

где

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}, \quad k_n = n \frac{\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.33)$$

Энергетический спектр свободных электронов в металле определяется равенством:

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2}. \quad (7.34)$$

Из (7.34) видно, что этот спектр является дискретным.

В теории твердого тела вместо краевых условий (7.31) часто используются так называемые периодические краевые условия: твердое тело предполагается бесконечно большим, а его характеристики, рассматриваемые как функции координат, считаются периодическими с периодом, равным L . Иначе говоря, бесконечно большое твердое тело мысленно разбивается на кубики с ребром L , и считается, что закон изменения ψ повторяется в каждом кубике. Для тела конечных размеров допускается, что в простейшем случае оно также представляет собою куб с ребром L , в котором ψ имеет трехмерную периодичность с периодом L ; при этом никаких условий, ограничивающих положение электрона внутри тела, не налагается.

Движение свободных электронов в бесконечно большом теле описывается бегущими волнами:

$$\psi = A e^{ikx},$$

являющимися решением уравнения Шредингера для свободных микрочастиц.

Из требования периодичности волновой функции следует, что

$$\psi(x + L) = \psi(x), \quad Ae^{ik(x+L)} = Ae^{ikx}, \quad e^{ikL} = 1. \quad (7.35)$$

Последнее равенство удовлетворяется лишь при следующих значениях k :

$$k_n = n \frac{2\pi}{L}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (7.36)$$

Уровни энергии определяются равенством:

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{2mL^2}. \quad (7.37)$$

Таким образом, периодические краевые условия приводят также к дискретному энергетическому спектру свободных электронов в металле. Как было отмечено выше, распределение этих электронов по уровням описывается статистикой Ферми – Дирака, если электронный газ является вырожденным, и статистикой Максвелла – Больцмана, если газ является невырожденным.

Модель свободных электронов является весьма грубым приближением к реальной картине твердого тела. Она не учитывает структуры твердого тела, дискретного характера распределения положительных зарядов в нем, заменяя реальные силы взаимодействия электронов с узлами решетки идеальным полем с постоянным потенциалом. Несмотря на это, теория свободных электронов позволила выяснить основные свойства электронного газа в металле, установить температурную зависимость электропроводности и теплопроводности, правильно оценить их абсолютную величину, описать широкий круг явлений, связанный с эмиссией электронов, термоэлектрическими явлениями, магнитными свойствами металлов и др. Некоторые приложения этой теории будут рассмотрены нами в последующих главах. Но теория свободных электронов оказалась бессильной при рассмотрении свойств твердых тел, зависящих от их внутренней структуры. Она не дает ответа даже на такой вопрос, почему одни тела являются проводниками, другие – изоляторами.

7.5. Квантовая модель связанных электронов (слабая и сильная связи)

Дальнейшим этапом в развитии электронной теории является зонная теория твердых тел. В зонной теории твердое тело рассматривается как тело кристаллическое, имеющее правильное внутреннее строение, в ней делается попытка описания поведения в таком теле электронов. Существует два приближенных метода такого описания:

1. Приближение, исходящее из связанных электронов (приближение сильной связи). В основе этого приближения лежит допущение, что энергия связи электронов с атомами твердого тела значительно больше их кинетической энергии перемещения сквозь решетку. Электроны связаны со своими атомами настолько сильно, что основное время находятся около них и лишь время от времени переходят от одного атома к другому (сильная связь). Поэтому в основу метода кладутся волновые функции изолированных атомов (связанных электронов), и из них строятся волновые функции электронов твердого тела.

2. Приближение, исходящее из свободных электронов (приближение слабой связи). Этот метод исходит из прямо противоположного предположения. Считается, что энергия взаимодействия электрона с решеткой мала по сравнению с его кинетической энергией (слабая связь). Это позволяет рассматривать электрон как практически свободный и пользоваться решением уравнения Шредингера для свободных электронов, исправив его учетом слабого возмущающего действия периодического поля решетки.

Рассмотрим кратко результаты, к которым приводят оба метода.

Приближение сильной связи

Рассмотрим влияние электрического и магнитного полей на энергетические уровни свободных атомов. Энергетическое состояние атома удобно изображать посредством энергетических уровней (рис. 7.9).

Так как в свободном атоме энергия электрона определяется лишь главным (n) и орбитальным (l) квантовыми числами и не зависит от двух других квантовых чисел (магнитного m_l и спинового s), то каждый энергетический уровень оказывается вырожденным: ему соответствует не одно, а $2(2l + 1)$ различных электронных состояний, отличающихся друг от друга числами m_l или s , поэтому кратность вырождения уровней равна $2(2l + 1)$. В третьем столбце рис. 7.9 приведена кратность вырождения каждого уровня.

Относительная энергия	Обозначение уровня	Кратность вырождения	
=====	<i>6d</i>	10	6
	<i>7p</i>	6	3
	<i>7s</i>	2	1
=====	<i>4f</i>	14	7
	<i>5d</i>	10	5
	<i>6p</i>	6	3
	<i>6s</i>	2	1
=====	<i>4d</i>	10	5
	<i>5p</i>	6	3
	<i>5s</i>	2	1
=====	<i>3d</i>	10	5
	<i>4p</i>	6	3
	<i>4s</i>	2	1
=====	<i>3p</i>	6	3
	<i>3s</i>	2	1
=====	<i>2p</i>	6	3
	<i>2s</i>	2	1
=====	<i>1s</i>	2	1

Рис. 7.9. Диаграмма уровней энергии атома

При помещении атома во внешнее электрическое или магнитное поле энергетические уровни претерпевают двоякое изменение. Они, во-первых, несколько смещаются относительно своих первоначальных положений (рис. 7.10) и, во-вторых, у них снимается вырождение: каждый уровень расщепляется на ряд подуровней в соответствии с кратностью своего вырождения. Так как последняя равна $2(2l + 1)$, то следовало бы ожидать, что каждый уровень расщепится на $2(2l + 1)$

подуровней. Однако вследствие того, что спиновое квантовое число оказывает весьма слабое влияние на энергию электрона, состояния, различающиеся лишь направлением спина, обладают практически одной и той же энергией. Поэтому энергетические уровни расщепляются не на $2(2l + 1)$, а лишь на $(2l + 1)$ подуровней. На каждом таком подуровне может находиться одновременно 2 электрона с противоположно направленными спинами.

На различные энергетические уровни атома влияние внешнего поля не одинаково (рис. 7.10). Уровни внутренних электронов, сильно взаимодействующих с ядром, испытывают настолько слабое расщепление, что им можно пренебречь; по мере же перехода ко все более внешним электронам энергия взаимодействия их с ядром уменьшается и влияние внешнего поля увеличивается. Наиболее сильное изменение под влиянием поля претерпевают энергетические уровни внешних валентных электронов, сравнительно слабо связанных с ядром.

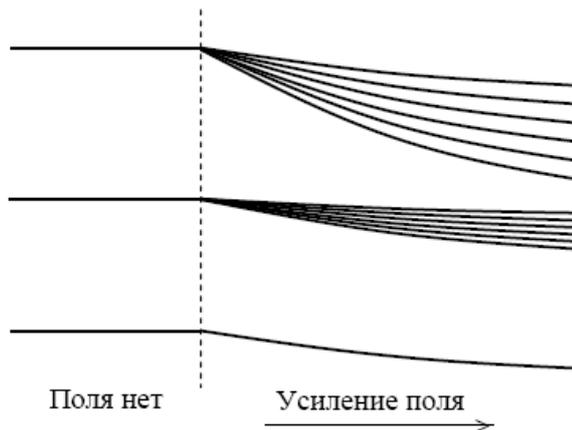


Рис. 7.10. Влияние внешнего поля на энергетические уровни атома

Теперь рассмотрим изменения в состояниях электронов при сближении атомов.

В твердом теле расстояния между атомами настолько малы, что каждый из них оказывается в достаточно сильном электромагнитном поле, созданном соседними атомами, с которыми он взаимодействует. Для того чтобы проследить, какое влияние оказывает это взаимодействие на энергетические уровни атомов, рассмотрим следующий идеализированный процесс. Расположим N атомов натрия в виде пространственной решетки, свойственной кристаллу натрия, но на столь больших расстояниях r друг от друга, что взаимодействием между ними можно пренебречь. Каждый такой атом можно рассматривать тогда как

свободный, и энергетическое состояние электронов в нем считать таким же, как и в отдельно взятом изолированном атоме. На рис. 7.11 внизу показаны энергетические схемы двух изолированных атомов натрия.

Каждый атом изображен в виде плоской веретенообразной потенциальной ямы, ограниченной потенциальными кривыми, выражающими зависимость потенциальной энергии электрона от расстояния его до ядра. Внутри ямы проведены энергетические уровни, на которых размещаются электроны: $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ и т. д. На уровнях $1s$ и $2s$ располагается по два электрона, на уровне $2p$ – шесть электронов, на уровне $3s$ – один электрон; уровни, лежащие выше $3s$, являются свободными. Атомы отделены друг от друга потенциальными барьерами толщиной r . Высота барьеров для электронов, находящихся на разных уровнях, различна: она равна расстоянию от этих уровней до нулевого уровня. Потенциальный барьер препятствует свободному переходу электронов от одного атома к другому. В верхней части рис. 7.11 показана качественная картина распределения вероятности обнаружения электронов $3s$ и $2s$ на том или ином расстоянии от ядра. Максимумы этих кривых соответствуют примерно положению боровских орбит электронов $3s$ и $2s$.

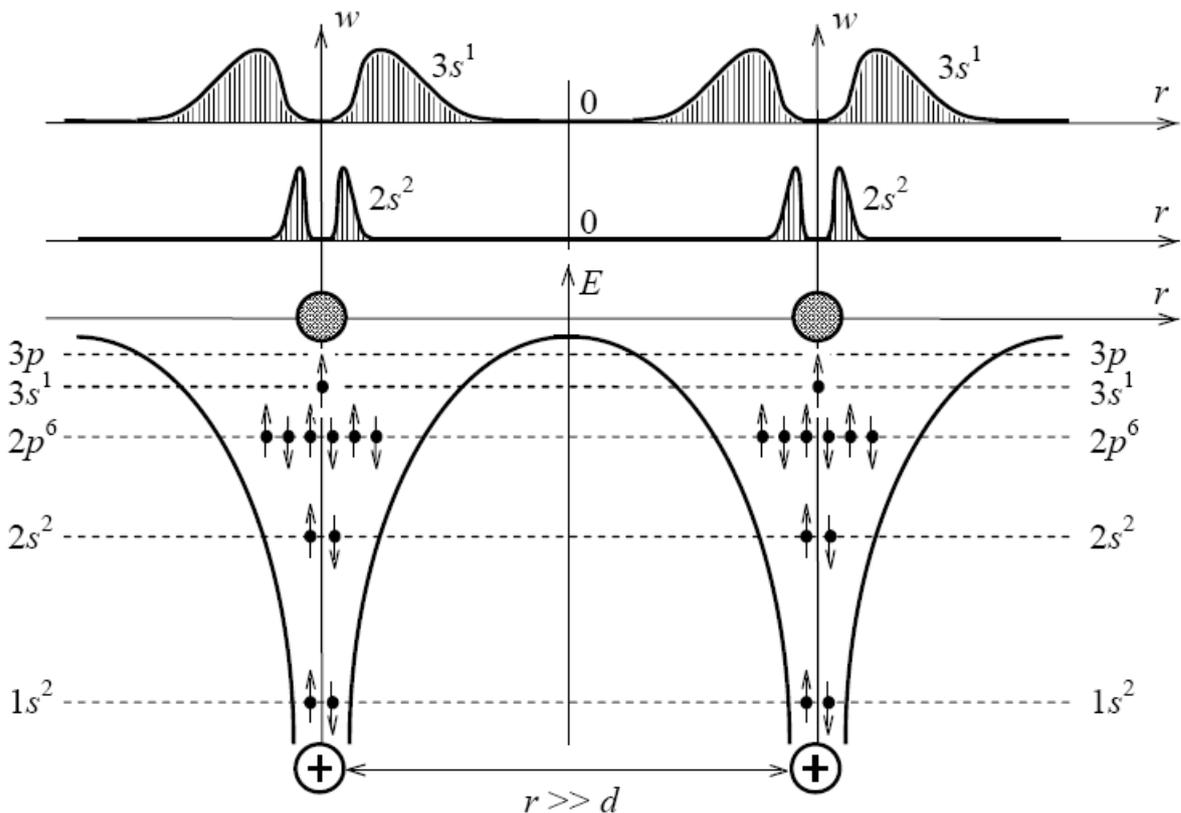


Рис. 7.11. Энергетическая схема двух изолированных атомов натрия

Подвергнем теперь решетку медленному однородному сжатию, не нарушающему ее симметрии. По мере сближения атомов взаимодействие между ними растет и на расстояниях r , равных параметру решетки d , достигает нормальной своей величины. Из рис. 7.12 видно, что потенциальные кривые, разграничивающие соседние атомы, частично накладываются друг на друга и дают результирующую потенциальную кривую 1–2, проходящую ниже нулевого энергетического уровня. Это означает, что сближение атомов вызывает уменьшение не только ширины потенциального барьера, препятствующего переходу электронов из одного атома в другой, но и его высоты. Замечательным является то обстоятельство, что при $r = d$ высота этого барьера оказывается даже несколько ниже первоначального положения энергетического уровня валентных электронов (уровня $3s$). Поэтому эти электроны приобретают способность практически беспрепятственно переходить от одного атома к другому и свободно странствовать по кристаллу. В верхней части рис. 7.12 показано изменение волновых функций валентных электронов при сближении атомов. При $r = d$ эти функции перекрываются настолько, что дают электронное облако практически равномерной плотности. Этому соответствует состояние полного обобществления валентных электронов, при котором вероятность обнаружения их в любом месте решетки является одной и той же.

Из рис. 7.12 видно, что электронные облака внутренних оболочек атома практически не перекрываются. Это свидетельствует о том, что состояние внутренних электронов в кристалле остается почти таким же, как и в изолированных атомах. Уменьшение потенциальной энергии электронов при сближении атомов приводит к смещению их энергетических уровней. На рис. 6.4 пунктиром показано положение энергетических уровней в изолированных атомах, сплошными линиями – положение этих уровней в кристалле. В соответствии с тем, что наибольшее изменение потенциальной энергии происходит у электронов верхних уровней, эти уровни смещаются наиболее сильно; уровни же внутренних электронов, потенциальная энергия которых почти не меняется при образовании кристаллов, остаются на своих местах.

Рассмотрим, как энергетические уровни свободных атомов превращаются в энергетические зоны при образовании кристалла.

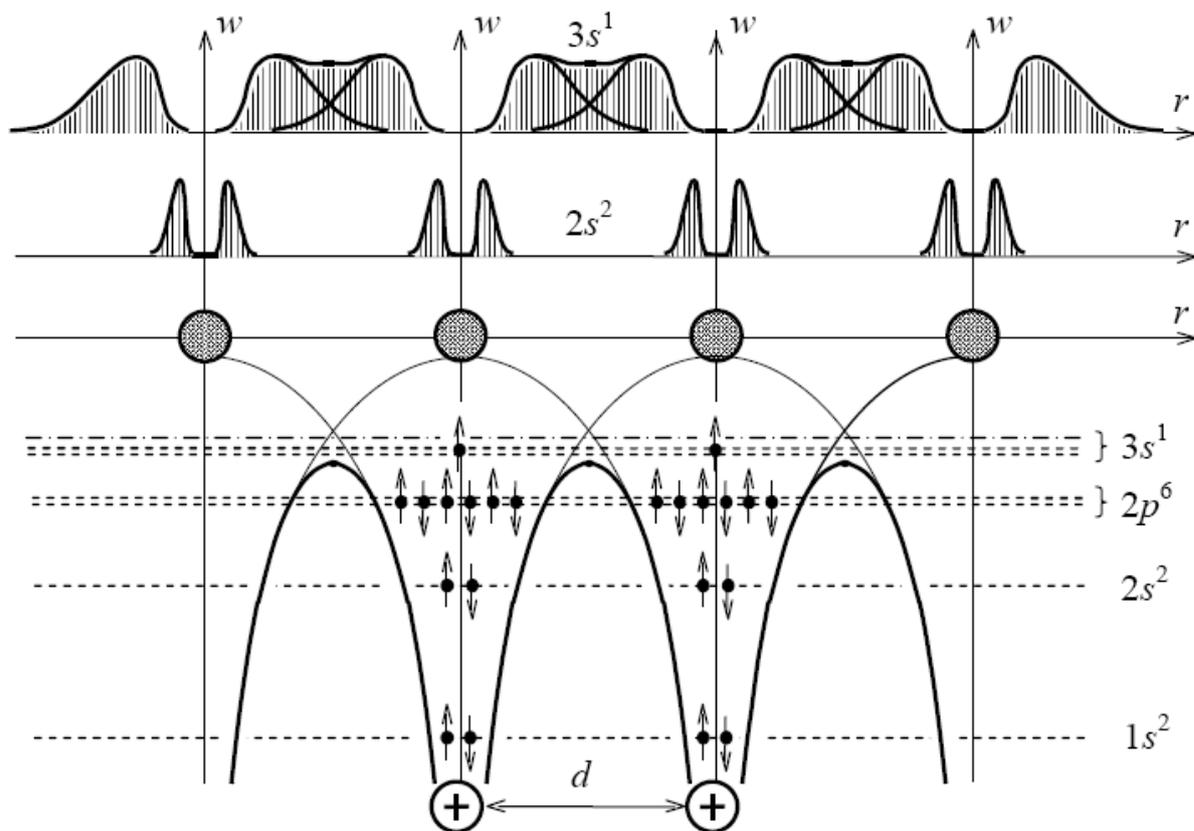


Рис. 7.12. Энергетическая схема двух атомов натрия, сближенных на расстояние, равное параметру решетки кристалла натрия

Взаимодействие атомов при образовании кристаллической решетки, приводит к еще одному важному результату – к расширению энергетических уровней атомов и превращению их в кристалле в энергетические зоны. Подобное расширение является следствием волновых свойств электронов и непосредственно связано с уменьшением степени локализации их в кристалле по сравнению с изолированными атомами. В атомах время жизни электрона в возбужденном состоянии $\tau \sim 10^{-8}$ сек. В соответствии с принципом неопределенностей ширина энергетических уровней, отвечающая этим состояниям, равна:

$$\Delta E \approx \frac{h}{\tau} \approx 10^{-7} \text{ эВ.}$$

Она определяет естественную ширину спектральных линий, испускаемых атомом.

В кристалле все электроны приобретают способность переходить от одного атома к другому. Этот переход осуществляется путем туннельного просачивания сквозь потенциальный барьер, разделяющий атомы.

Наличие таких переходов уменьшает степень локализации электронов на определенных атомах и приводит к большей или меньшей неопределенности в значении их энергий, т.е. к размытию уровней энергии и превращению их в полосы или зоны. Для определения порядка ширины этих зон заменим потенциальные барьеры, разделяющие атомы, простейшими барьерами прямоугольной формы (рис. 7.13).

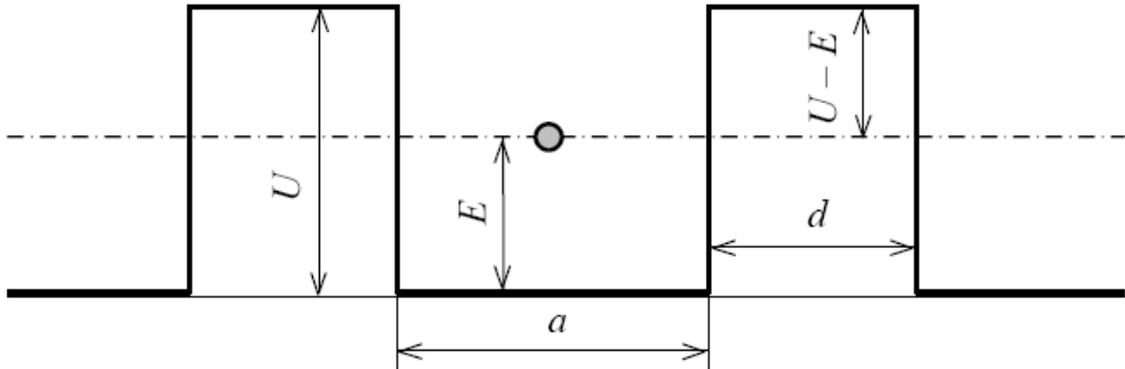


Рис. 7.13. Электрон в прямоугольном потенциальном барьере конечной толщины

Прозрачность такого барьера D определяется формулой:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{4\pi\sqrt{2m(U-E)}d}{h}\right),$$

где $(U - E)$ – высота барьера, d – его толщина, D_0 – множитель, по порядку величины близкий к единице. Если ширина потенциальной ямы, в которой находится электрон, равна a , а скорость его движения равна v , то за 1 с электрон подойдет к барьеру v/a раз. Умножая v/a на D , получим «частоту» перехода электрона на соседний атом:

$$f = \frac{v}{a} \exp\left(-\frac{4\pi\sqrt{2m(U-E)}d}{h}\right). \quad (7.38)$$

Величина τ , обратная f , выражает среднее время пребывания электрона у определенного атома. Так как $a = 10^{-8}$ см, $v \approx 10^8$ см/с, то $(v/a) \approx 10^{16}$ с $^{-1}$. Для изолированных атомов d велико. Примем его равным 30 А. Это соответствует среднему расстоянию между молекулами газа при нормальных условиях. Положив $(U - E) = 10$ эВ (энергия ионизации атомов натрия), получим для τ величину $\approx 10^{20}$ лет. Следовательно,

переход электрона от атома к атому может осуществляться в этом случае в среднем один раз за 10^{20} лет. Это указывает на то, что в системе изолированных атомов вероятность туннельного перехода даже для валентных электронов столь ничтожна, что они практически никогда не покидают своих атомов. Вместе с этим при столь огромных значениях τ туннельный эффект не может оказать (в соответствии с принципом неопределенностей) никакого влияния на ширину энергетических уровней системы атомов; как и в отдельно взятом атоме она определяется средним временем жизни возбужденных состояний и по порядку величины равна 10^{-7} эВ.

В кристалле атомы сближены настолько, что электронные облака валентных электронов перекрываются (рис. 7.12). Примем толщину барьера для таких электронов $d \approx 1$ А. Подставив это значение d в формулу (7.38), получим $f \approx 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\tau \approx 10^{-15} \text{ с}$. При столь высокой частоте перехода валентных электронов от атома к атому теряет смысл говорить о принадлежности их определенным атомам. Электроны «обобществляются», образуя «электронный газ».

Таким образом, туннельный эффект в кристалле доводит среднее время пребывания валентного электрона в определенном узле решетки до величины $\tau \approx 10^{-15} \text{ с}$. В соответствии с принципом Гейзенберга неопределенность в значении энергии таких электронов равна $\Delta E \approx 1$ эВ. Это означает, что энергетический уровень валентных электронов, имеющий в изолированном атоме ширину $\approx 10^{-7}$ эВ, превращается в кристалле в энергетическую зону шириною порядка единиц эВ.

Иная картина имеет место для электронов внутренних оболочек атома. Вследствие резкой зависимости ширины и высоты потенциального барьера от расстояния (рис. 7.12) вероятность туннельного перехода внутренних электронов от атома к атому оказывается очень низкой. Так, для электронов $1s$ атома натрия высота барьера $(U - E) = 1000$ эВ, ширина барьера $d \approx 3$ А. Подстановка этих значений в формулу (7.38) приводит к следующим величинам: $f \approx 10^{-27} \text{ с}^{-1}$ и $\tau \approx 10^{20}$ лет. Следовательно, электроны $1s$ остаются в кристалле натрия столь же жестко локализованными на определенных узлах решетки, как и в изолированных атомах. Энергетические уровни этих электронов в кристалле такие же узкие, как и в отдельно взятом атоме. По мере перехода к более внешним оболочкам атома высота и ширина потенциального барьера уменьшаются, вероятность туннельного перехода электронов увеличивается, вследствие чего растет ширина энергетических зон. На рис. 7.14 показано изменение энергетических уровней атомов натрия по мере их сближения.

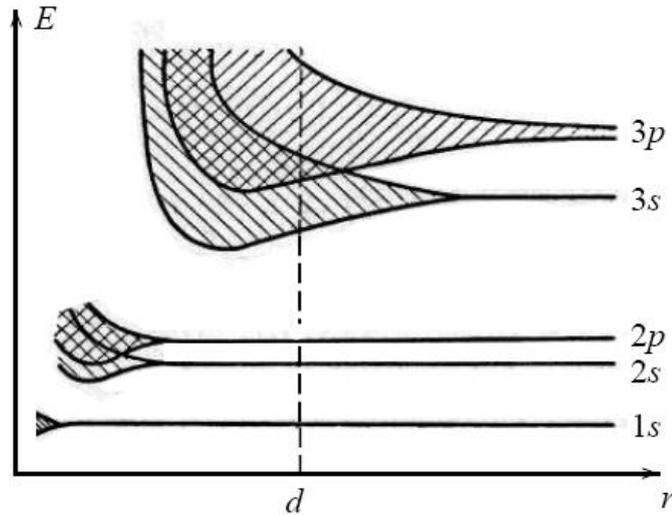


Рис. 7.14. Расширение энергетических уровней при сближении атомов натрия

На рис. 7.14 справа приведены уровни изолированного атома натрия, слева – образование зон, обусловленное расширением уровней при уменьшении расстояния r между атомами; d – межатомное расстояние в кристалле натрия. При $r=d$ уровни $1s$ и $2s$ не претерпевают еще заметного расширения, в то время как уровень $3s$ сильно расширился. Еще большему расширению подвергаются более высокие уровни, соответствующие возбужденным состояниям атома – уровни $3p$, $3d$, $4s$ и т.д. Уровни $3s$ и $3p$ расширяются настолько сильно, что перекрываются. Подобное явление перекрытия соседних энергетических зон наблюдается у многих твердых тел и играет большую роль в определении их электрических свойств.

Скажем несколько слов о внутренней структуре энергетических зон кристалла.

В системе, состоящей из N изолированных атомов, каждый уровень, не вырожденный в атоме, повторяется N раз. Иначе говоря, уровень, не вырожденный в атоме, N -кратно вырожден в системе, состоящей из N изолированных атомов. Такое вырождение называется перестановочным. Оно выражает тот факт, что электрон с данной энергией может находиться на любом из N атомов системы. При постепенном сближении атомов каждый из них попадает во все более возрастающее электромагнитное поле своих соседей, с которыми он взаимодействует. Это взаимодействие приводит к расширению энергетических уровней и снятию вырождения. В результате каждая энергетическая зона, образовавшаяся из невырожденного атомного уровня, оказывается состоящей из N близко прилегающих друг к другу подуровней.

Следует указать, что расщепление уровня на подуровни является общим свойством любой связанной системы, состоящей из тождественных элементов. Так, если взять N одинаковых шариков, подвешенных на одинаковых пружинах, то, будучи несвязанными между собою, они колеблются с одной и той же частотой γ_0 . При установлении связи между шариками образуется связанная система, состоящая из N одинаковых элементов. Такая система имеет уже N собственных частот колебаний, сгруппированных около первоначальной частоты γ_0 . Таким образом, происходит расщепление уровня, соответствующего частоте γ_0 , на N подуровней.

Если энергетический уровень в атоме имеет $(2l + 1)$ -кратное вырождение, то соответствующая ему энергетическая зона в кристалле будет состоять из $(2l + 1)N$ подуровней. Так, трехкратно вырожденный уровень p дает зону, состоящую из $3N$ подуровней, пятикратно вырожденный уровень d – зону, состоящую из $5N$ подуровней и т.д. Расстояние между подуровнями в зоне для кристаллов обычных размеров очень мало. В кристалле с объемом 1 см^3 содержится $N \approx 10^{22}$ атомов. При ширине зоны порядка 1 эВ расстояние между уровнями в ней равно 10^{-22} эВ. Это расстояние столь ничтожно, что зоны можно считать практически непрерывными. Однако тот факт, что число уровней в зоне является все-таки *конечным*, играет важную роль в определении характера распределения электронов по состояниям.

Из рис. 7.14 видно, что энергетические зоны отделены друг от друга зонами запрещенных энергий. Ширина этих зон измеряется также единицами электрон-вольт. Для перехода электрона из нижней энергетической зоны в ближайшую верхнюю зону он должен обладать энергией, достаточной для преодоления запрещенной зоны. Эту энергию называют энергией активации.

7.6. Зонная модель твердых тел

Понятие о зонах возникло при рассмотрении задачи о движении квазисвободного электрона в периодическом поле кристалла. На рис. 7.15, *a* показан характер изменения потенциальной энергии электрона при перемещении вдоль оси Ox , проходящей через цепочку равноотстоящих друг от друга положительных ионов, расположенных в узлах решетки кристалла. Из рис. 7.15, *a* видно, что $U(x)$ является периодической функцией координаты с периодом, равным параметру решетки d . Амплитудное уравнение Шредингера, описывающее движение электрона в таком поле, имеет следующий вид:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\psi = 0. \quad (7.39)$$

Как показал Блох, решением этого уравнения является волновая функция следующего типа:

$$\psi(x) = u(x)e^{ikx}. \quad (7.40)$$

Она представляет собою произведение уравнения плоской бегущей волны (e^{ikx}), описывающей движение свободного электрона в поле с постоянным потенциалом, на периодическую функцию $u(x)$, зависящую от волнового числа k и имеющую тот же период, что и период потенциала $U(x)$ – период решетки d .

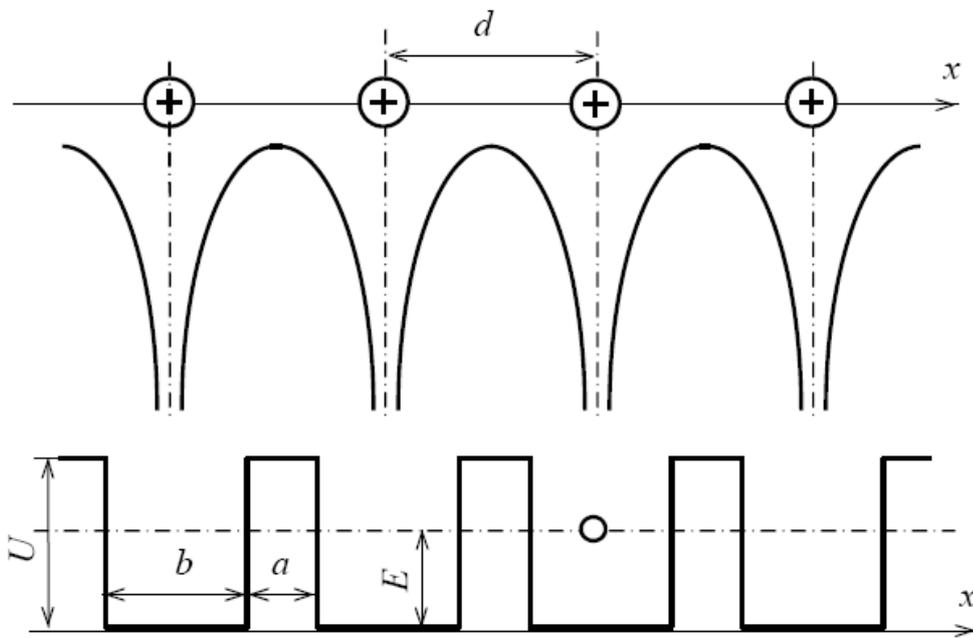


Рис. 7.15. Изменение потенциальной энергии электрона при перемещении вдоль линейной цепочки положительных ионов (а); простейшая линейная модель кристалла (б)

Общая задача об отыскании собственных волновых функций и собственных значений энергии электрона, движущегося в периодическом поле с произвольно заданным потенциалом, является весьма сложной. Но многие характерные черты поведения электрона в таком поле можно установить на простейшей линейной модели кристалла, показанной на рис. 7.15, б и впервые рассмотренной Кронигом и Пенни. В этой модели каждый атом кристалла представлен прямоугольной потенциальной

ямой шириною a . На протяжении всей ямы потенциальная энергия электрона $U = 0$. Атомы отделены друг от друга потенциальными барьерами высотой U и шириною b . Длина цепочки атомов равна L .

Движение электрона в таком поле описывается уравнением Шредингера (7.39). Решением этого уравнения является, по Блоху, волновая функция типа (7.40). Дифференцируя (7.40) дважды по x и подставляя ψ и $d^2\psi/dx^2$ в (7.39), получим следующее дифференциальное уравнение для $u(x)$:

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - W_k - U)u = 0, \quad (7.41)$$

где

$$W_k = \frac{h^2}{8\pi^2m}k^2. \quad (7.42)$$

В области $0 < x < a$, в которой $U = 0$, уравнение (7.41) имеет следующее решение:

$$u = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x}, \quad (7.43)$$

где

$$\alpha = \sqrt{\frac{8\pi^2mE}{h^2}}. \quad (7.44)$$

В области $a < x < a + b$, в которой $U \neq 0$ и $E < U$ (высота барьера выше кинетической энергии электрона), уравнение (7.41) имеет следующее решение:

$$u = Ce^{i(\beta-ik)x} + De^{-i(\beta+ik)x}, \quad (7.45)$$

где

$$\beta = \sqrt{\frac{8\pi^2m(U-E)}{h^2}}. \quad (7.46)$$

Постоянные A , B , C , D , входящие в решения (7.43) и (7.45), находятся из условия непрерывности функции $u(x)$ и ее первой производной в местах скачка потенциала, т.е. в точках $x = 0$ и $x = a$.

Использование этих условий позволяет определить не только коэффициенты A, B, C, D , но и установить связь между a и волновым числом k . Если ввести упрощающее допущение, что ширина барьера $b \rightarrow 0$, в то время как его высота $U \rightarrow \infty$, так, что произведение bU остается постоянным (прозрачность барьера не меняется), то эта связь будет выражаться следующим уравнением:

$$\frac{P \sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka), \quad (7.47)$$

где

$$P = \frac{4\pi^2 m a U b}{h^2}. \quad (7.48)$$

Величина P всегда положительна и определяет высоту барьера, разделяющего ямы. Очевидно, что при $b \rightarrow 0$ расстояние a равно параметру решетки. Так как параметр a непосредственно связан с энергией электрона E (уравнение (7.44)), то уравнение (7.47) выражает зависимость энергии электрона E от волнового числа k . Поэтому, решая уравнение (7.47) относительно E , можно определить собственные значения энергии электронов как функцию волнового числа k . На рис. 7.16 приведено графическое решение уравнения (7.47): по оси абсцисс отложено αa , по оси ординат – величина

$$F(\alpha a) = \frac{P \sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a).$$

Так как $\cos(ka)$, стоящий в правой части уравнения (7.47), может меняться только в пределах от $+1$ до -1 , то αa может принимать только такие значения, при которых левая часть уравнения (7.47) не выходит за пределы области, простирающейся от $+1$ до -1 . Возможные значения αa показаны на рис. 7.16 отрезками $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ и т.д. В соответствии с формулой (7.44) они определяют разрешенные значения энергии электрона. Из рис. 7.16 видно, что с увеличением αa длина отрезков Δ увеличивается. Это означает, что чем выше расположена энергетическая зона, тем она шире. Расчеты для натрия показывают, что зона, соответствующая электронам $1s$, имеет ширину порядка $2 \cdot 10^{-19}$ эВ, т.е. практически столь же узкая, как и уровень $1s$ в изолированном

атоме натрия; зона же, соответствующая электронам $3s$, имеет ширину уже порядка нескольких единиц электрон-вольт.

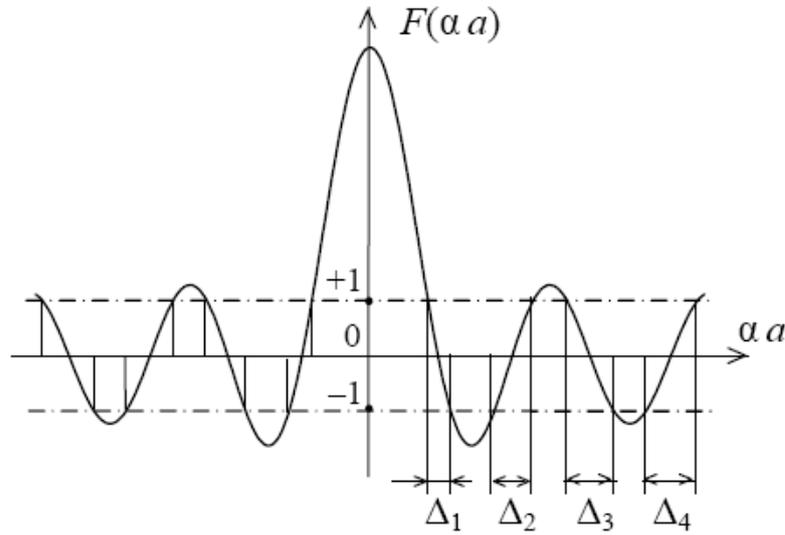


Рис. 7.16. Графическое решение уравнения (7.47)

Зоны разрешенных энергий отделены друг от друга полосами запрещенных энергий. Эти полосы соответствуют областям αa , в которых левая часть уравнения (7.47) больше $+1$ и меньше -1 . Вследствие того, что ни при каких вещественных значениях $k \cos ka$, стоящий в правой части уравнения (7.47), не может быть больше $+1$ и меньше -1 , то значения αa , при которых левая часть этого уравнения оказывается больше $+1$ и меньше -1 , существовать не могут, а энергии, отвечающие этим значениям αa , для электрона запрещены. Внутри первой полосы разрешенных энергий $\cos(ka)$ меняется от $+1$ до -1 . Этому соответствует изменение k в пределах от 0 до $\pm\pi$ от $-\pi/a$ до $+\pi/a$:

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}. \quad (7.49)$$

Выражение (7.49) определяет область нахождения первой энергетической зоны (первой зоны Бриллюэна). Внутри второй энергетической зоны $\cos(ka)$ изменяется от -1 до $+1$, а ka — от $-\pi$ до -2π и от $+\pi$ до $+2\pi$. Область значений для k , соответственно, будет

$$-\frac{\pi}{a} \geq k \geq -\frac{2\pi}{a} \quad \text{и} \quad \frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{2\pi}{a}.$$

На рис. 7.17, *а* показана зависимость энергии E электрона, движущегося в периодическом поле линейной цепочки прямоугольных потенциальных ям, от волнового числа k , а на рис. 7.17, *б* – энергетические зоны, отвечающие разрешенным значениям E .

В точках

$$k = n \frac{\pi}{a} \quad (n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \quad (7.50)$$

энергия $E(k)$ претерпевает разрыв, приводящий к образованию запрещенных зон $\Delta E_0', \Delta E_0'', \Delta E_0'''$ и т.д. Представляет интерес рассмотрение физической природы этих разрывов. С этой целью выразим волновой вектор k через длину волны λ :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

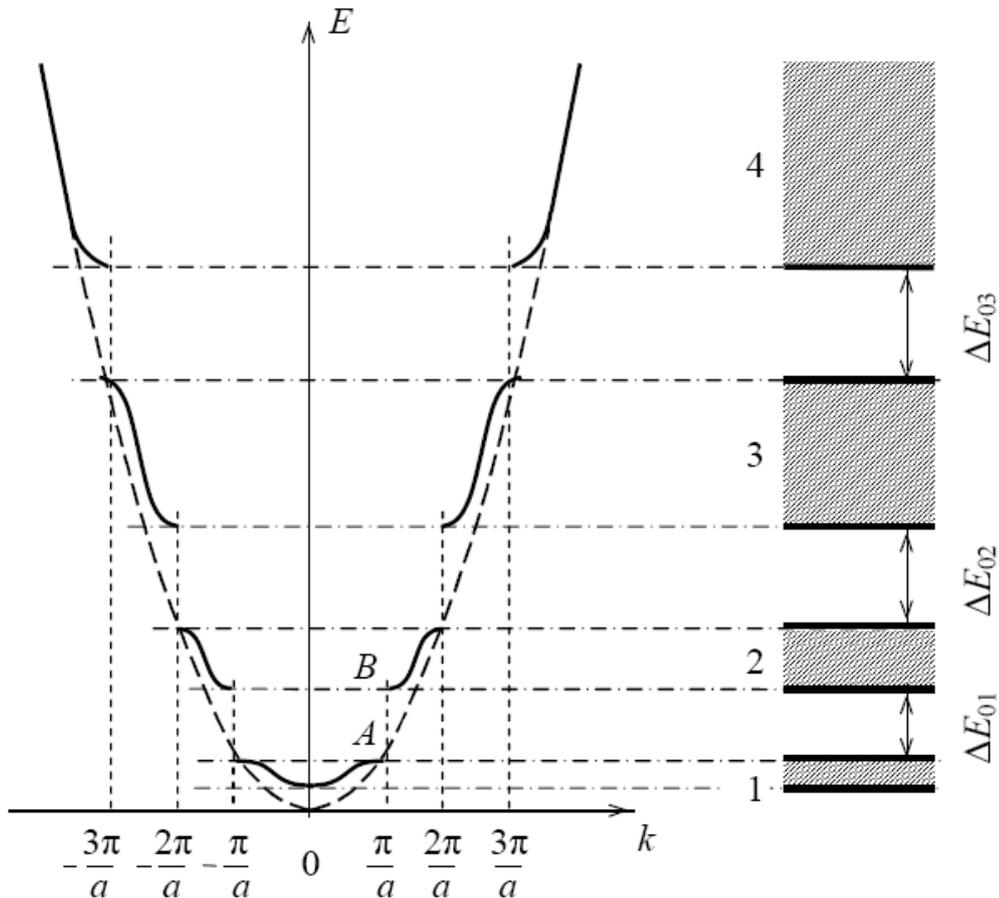


Рис. 7.17. Зависимость энергии электрона, движущегося вдоль линейной цепочки, от волнового числа (*а*); энергетический спектр электрона (*б*)

Подставим это выражение в соотношение (7.50). Тогда условие, при котором происходит нарушение непрерывности функции $E(k)$ и возникновение запрещенных зон, переписывается следующим образом:

$$n\lambda = 2a. \quad (7.51)$$

Легко видеть, что оно представляет собою условие Брэгга – Вульфа, описывающее эффект отражения рентгеновских волн от атомных плоскостей решетки. Далее расскажем об этом явлении более подробно.

Рассмотрим кристаллическую решетку (см. рис. 7.18), атомные плоскости которой отстоят друг от друга на одинаковом расстоянии a . Направим на эту решетку параллельный пучок монохроматических лучей с длиной волны λ . Лучи, отраженные от атомных плоскостей, интерферируют между собой и усиливают или ослабляют друг друга.

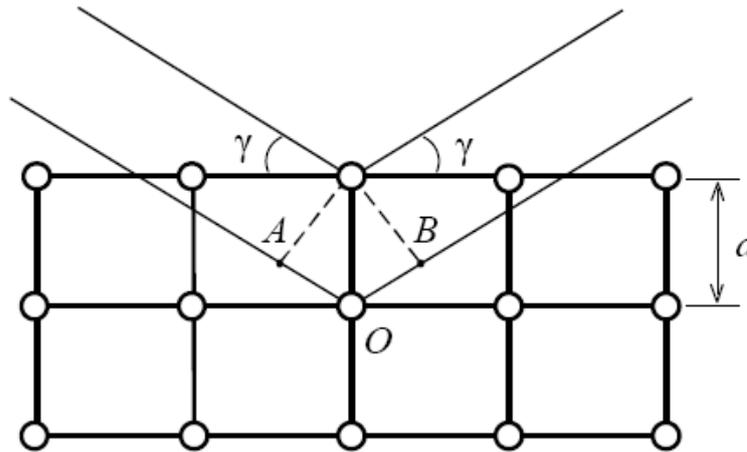


Рис. 7.18. К выводу формулы Брэгга – Вульфа

Усиление происходит в том случае, если разность хода лучей Δ , отраженных от соседних атомных плоскостей, будет равна $n\lambda$. Из рис. 7.18 видно, что $\Delta = AO + OB = 2a \sin \gamma$. Поэтому условие усиления запишется так:

$$2a \sin \gamma = n\lambda. \quad (7.52)$$

Это известная формула Вульфа – Брэгга, определяющая направления γ , под которыми возникают дифракционные максимумы лучей, рассеянных кристаллом. Лучи, падающие на атомные плоскости под углом, удовлетворяющим условию (7.52), полностью отражаются

и через решетку пройти не могут. При $\gamma = 90^\circ$, т. е. при падении лучей перпендикулярно к атомным плоскостям, $\sin \gamma = 1$ и формула (7.52) переходит в (7.51).

Электроны обладают волновыми свойствами, и их движение через кристалл можно представлять себе как процесс распространения электронных волн. Если для этих волн условие Вульфа – Брэгга не выполняется, то движение электрона описывается бегущей волной e^{ikx} и связь энергии E с волновым числом k является однозначной. При выполнении условия Вульфа – Брэгга, т. е. в точках $k_n = n\pi/a$, наступает отражение электронных волн от атомных плоскостей, интерференция отраженных волн с бегущими и образование стоячих волн. Поэтому в точках $k_n = n\pi/a$ электроны следует представлять уже не бегущей волной, а стоячей, состоящей из двух одинаковых бегущих волн, e^{ikx} и e^{-ikx} , распространяющихся в противоположные стороны. Эти волны дают два решения уравнения Шредингера. Для точки $k = \pi/a$ эти решения имеют следующий вид:

$$\psi_1 = e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x}, \quad \psi_2 = e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x}. \quad (7.53)$$

Решениям ψ_1 и ψ_2 соответствуют разные энергии: решению ψ_2 отвечает энергия E_{\min} , которая соответствует верхней границе первой зоны (точке A , рис. 7.17, a); решению ψ_1 – энергия E_{\max} , отвечающая нижней границе второй зоны (точке B , рис. 7.17, a). При k , несколько меньшем π/a , энергия электрона ниже E_{\min} , при k , несколько большем π/a , собственные значения энергии электрона лежат выше E . В промежутке же между E_{\min} и E_{\max} не лежит ни одного собственного значения энергии электрона, т.е. область между E_{\min} и E_{\max} представляет собою запрещенную зону энергии.

В трехмерном кристалле периодичность решетки в разных направлениях различная. В качестве примера на рис. 7.19 показана простая двумерная решетка; стрелками изображены расстояния, на которые нужно в соответствующем направлении сдвинуть решетку, чтобы совместить ее с самой собой.

Из рис. 7.19 видно, что в разных направлениях эти расстояния a , b , c различны. Поэтому значения

$$k_a = \pm n \frac{\pi}{a}, \quad k_b = \pm n \frac{\pi}{b}, \quad k_c = \pm n \frac{\pi}{c},$$

при которых наступает брэгговское отражение электронных волн и возникают разрывы в энергетическом спектре электрона, для разных направлений в решетке должны быть различными.

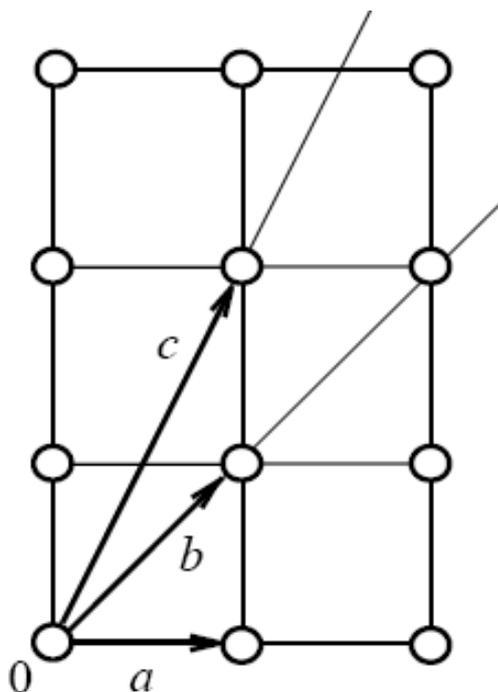


Рис. 7.19. Простая двумерная решетка

Представляет интерес рассмотреть следующие два случая. Область энергий, запрещенная для одних направлений, является разрешенной для других направлений. Этот случай показан на рис. 7.20, где π/a , π/b , π/c – волновые числа для трех основных направлений в кристалле.

Из рис. 7.20 видно, что запрещенные полосы, соответствующие этим направлениям, не перекрываются. Поэтому, хотя определенные области энергий запрещены для электронов, движущихся в одном направлении, они являются разрешенными для электронов, движущихся в другом направлении, и энергетический спектр в целом оказывается квазинепрерывным.

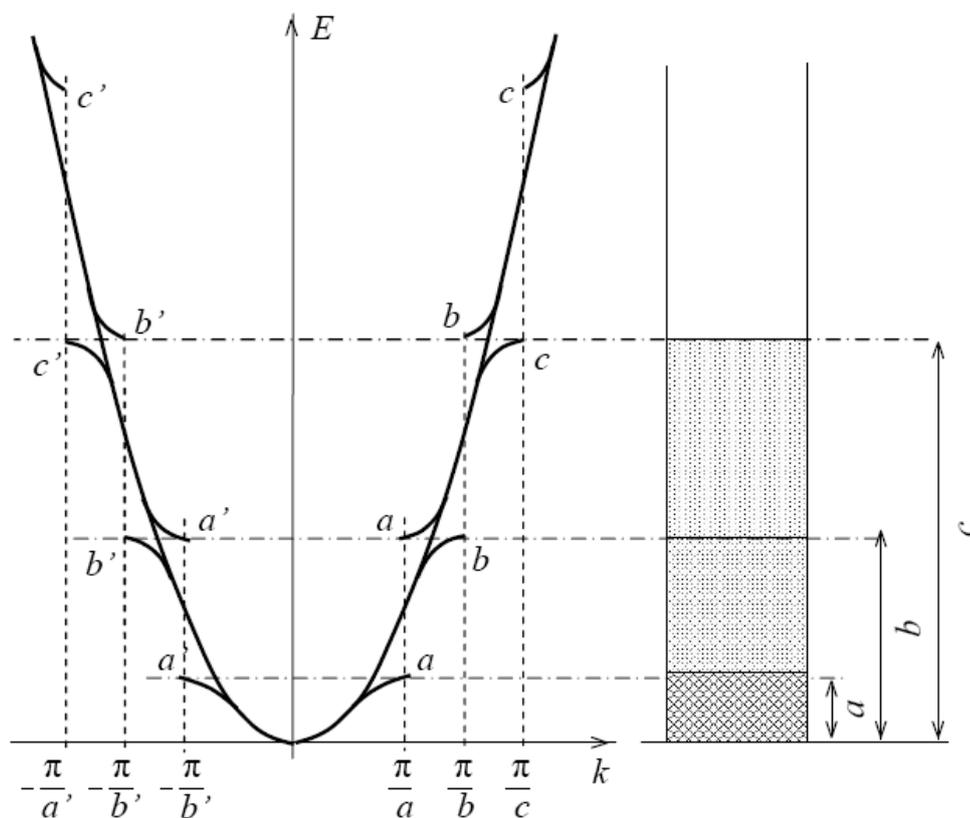


Рис. 7.20. Кривые зависимости энергии электрона от волнового числа для трех основных направлений в кристалле – a , b , c . Запрещенные полосы, соответствующие этим направлениям, не перекрываются

Как увидим далее, наличием такого перекрытия энергетических зон объясняется тот факт, что элементы второй группы системы Менделеева обладают металлической проводимостью, а не являются изоляторами. Полосы запрещенных энергий для направлений a , b и c перекрываются (рис. 7.21).

В этом случае существуют области энергий, запрещенные для электронов, движущихся в любых направлениях. Энергетический спектр таких электронов будет состоять тогда из зон разрешенных энергий, разделенных полосами запрещенных энергий.

Рассмотрим теперь вопрос о структуре энергетических зон. Внутри зоны волновое число k меняется от $-\pi/a$ до $+\pi/a$. Наложение периодических краевых условий ограничивает k следующими значениями:

$$k = n \frac{2\pi}{L}; \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{L}{2a}), \quad (7.54)$$

где L – длина атомной цепочки (длина интервала, определяющего периодические краевые условия).

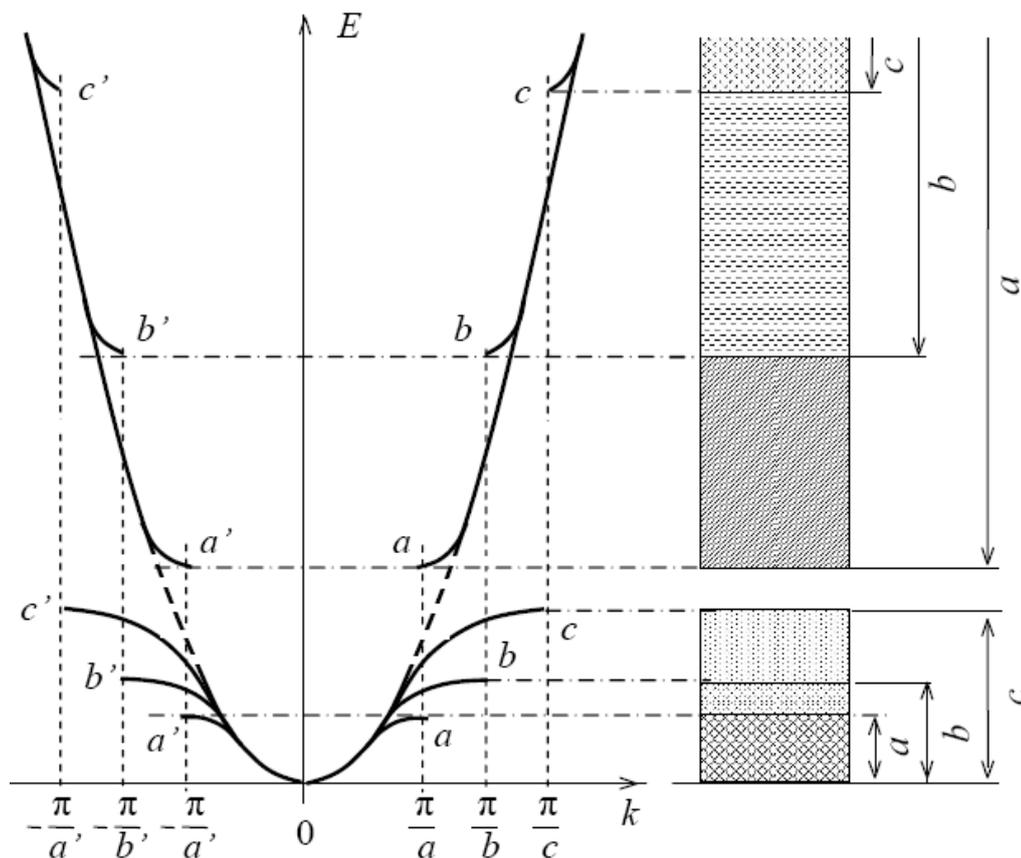


Рис. 7.21. То же, что и на рис. 7.20, но запрещенные полосы перекрываются

Из формулы (7.54) видно, что число независимых значений k равно (L/a) . Так как L – длина цепочки, a – расстояние между атомами, то $(L/a) = N$. Таким образом, в интервале $-\pi/a$ до $+\pi/a$ волновое число k может принять только N различных значений, которым соответствует N различных энергетических уровней. Поэтому каждая разрешенная полоса энергии должна состоять из N уровней, где N – число атомов в цепочке. Для трехмерного кристалла N представляет собою число атомов в кристалле.

7.7. Сравнение моделей квазисвязанного и квазисвободного электронов

Материал, изложенный в подразделах 7.4 и 7.5, показывает, что, несмотря на резко различный подход к решению задачи о поведении электронов в кристалле, оба приближенных метода приводят к качественно согласующимся результатам. Именно энергетический спектр электронов в кристалле должен состоять из областей разрешенных энергий (разрешенные зоны) и полос запрещенных энергий (запрещенные зоны).

С точки зрения приближения сильной связи разрешенные зоны соответствуют дискретным уровням энергии электронов в свободном атоме, с точки зрения приближения слабой связи запрещенные полосы соответствуют брэгговскому отражению электронных волн от атомных плоскостей решетки кристалла.

С ростом энергии ширина разрешенных зон увеличивается, а ширина запрещенных зон уменьшается. Каждая зона содержит ограниченное число энергетических уровней, вследствие чего может вместить определенное число электронов. Зона, образованная из $(2l + 1)$ -кратно вырожденного атомного уровня, содержит $N(2l + 1)$ подуровней и может вместить $N(2l + 1)$ электронов, где N – число атомов в кристалле.

Так как эти результаты получены для двух предельных случаев – связанных и свободных электронов, то они должны оставаться справедливыми для любых промежуточных случаев, т.е. для любой связи и любой кинетической энергии.

Рассмотрим сначала движение совершенно свободного электрона с массой m , оказавшегося во внешнем электрическом поле с напряженностью \bar{E} .

Это поле действует на электрон с силой $\bar{F} = -e\bar{E}$, направленной против поля. В соответствии со вторым законом Ньютона электрон получит ускорение $\bar{a} = -e\bar{E}/m$. Как и сила \bar{F} , ускорение $\bar{a} = -e\bar{E}/m$ направлено против поля. Энергия электрона, движущегося с групповой скоростью $\bar{v}_Г$, равна:

$$E = \frac{m|\bar{v}_Г|^2}{2} = \frac{|\bar{p}|^2}{2m} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} |\bar{k}|^2, \quad (7.55)$$

где \bar{p} – импульс электрона, связанный с волновым вектором \bar{k} соотношением:

$$\bar{p} = \frac{h}{2\pi} \bar{k} = \hbar \bar{k}.$$

Графически зависимость энергии E от $|\bar{k}|$ будет определяться параболой.

Теперь посмотрим, как будет двигаться электрон в периодическом поле кристалла под действием внешнего электрического поля \bar{E} .

Как и в случае свободного электрона, это поле действует на электрон, находящийся в периодическом поле, с силой $\bar{F} = -e\bar{E}$,

направленной против него. Однако для свободного электрона эта сила является единственной определяющей характер его движения. На электрон же, находящийся в периодическом поле, помимо внешней силы действуют значительно более мощные внутренние силы, создаваемые полем кристалла. Поэтому результирующее движение электронов в кристалле является значительно более сложным, чем движение свободных электронов. Для описания этого движения поступим следующим образом.

Определим элементарную работу dE , которую совершает внешняя сила \bar{F} , направленная вдоль оси x . Пусть эта сила (будем рассматривать ее по модулю $F = |\bar{F}|$) действует на электрон в течение времени dt . За время dt электрон проходит путь $dx = v_{\Gamma x} dt$, где $v_{\Gamma x}$ – групповая скорость движения электрона вдоль оси x , равная групповой скорости распространения электронных волн вдоль оси x :

$$v_{\Gamma x} = \frac{d\omega}{dk_x}.$$

На пути dx сила F производит элементарную работу dE , равную: $dE = F dx = F v_{\Gamma x} dt$. Для электронных волн $\omega = 2\pi\nu = 2\pi E/h$, где E – собственное значение энергии электрона. Поэтому групповая скорость

$$v_{\Gamma x} = \frac{d\omega}{dk_x} = \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{dk_x}.$$

Подставляя это значение $v_{\Gamma x}$ в выражение для dE , получим:

$$dE = F \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{dk_x}.$$

Отсюда следует:

$$\frac{dk_x}{dt} = \frac{2\pi}{h} F. \quad (7.56)$$

Дифференцируя $v_{\Gamma x}$ по времени, будем иметь:

$$\frac{dv_{\Gamma x}}{dt} = \frac{2\pi}{h} \frac{d^2 E}{dk_x^2} \frac{dk_x}{dt}.$$

Подставляя dk_x / dt из (7.56), получим:

$$\frac{dv_{\Gamma x}}{dt} = \frac{dv_x}{dt} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2 E}{dk_x^2} F = m^* F, \quad (7.57)$$

где

$$m^* = \left[\frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2 E}{dk_x^2} \right]^{-1} \quad (7.58)$$

называется эффективной массой электрона. Приписывая электрону, находящемуся в периодическом поле кристалла, массу m^* , мы можем считать этот электрон свободным и описывать его движение во внешнем поле так, как мы описываем движение обычного электрона.

Для свободного электрона энергия

$$E = \frac{m|\bar{v}|^2}{2} = \frac{|\bar{p}|^2}{2m} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} |\bar{k}|^2$$

является квадратичной функцией от модуля волнового вектора \bar{k} и графически выражается параболой. Вторая производная от E по $|\bar{k}|$ выражает кривизну параболы у начала координат (при $k = 0$). Она равна:

$$\frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{h^2}{4\pi^2 m}.$$

Подставляя это значение $d^2 E / dk^2$ в формулу (7.58), получим

$$m^* = m. \quad (7.59)$$

Как и следовало ожидать, для свободного электрона эффективная масса равна просто массе электрона. Для электрона, находящегося в периодическом поле, энергия является значительно более сложной функцией волнового числа k (рис. 7.21). Только в области, близкой к $k = 0$, кривая, описывающая зависимость E от k для электрона, находящегося в периодическом поле, практически сливается с параболой для свободного электрона. По мере же приближения к вершине зоны ($k = \pm\pi/a$) кривая сильнее и больше отклоняется от параболы. Поэтому эффективная масса

электронов, располагающихся у дна энергетической зоны, должна мало отличаться от массы свободных электронов. Для электронов же, размещающихся на более высоких энергетических уровнях, это различие может быть более значительным.

Чтобы проиллюстрировать характер изменения эффективной массы электрона по мере поднятия его на все более высокие энергетические уровни соответствующей зоны, рассмотрим следующий идеализированный пример. Предположим, что в первой зоне кристалла находится единственный электрон, располагающийся на самом низком уровне. Приложим к кристаллу внешнее поле ε . Действуя на электрон силой $F = -e\varepsilon$, это поле будет ускорять его. Энергия электрона будет увеличиваться, и он, как по ступенькам, будет переходить на все более высокие энергетические уровни зоны. На рис. 7.22 показана зависимость от волнового числа k кинетической энергии E электрона (рис. 7.22, а), скорости его движения

$$v_e = \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{dk}$$

(рис. 7.22, б) и эффективной массы m^* (рис. 7.22, в)

$$m^* = \frac{h^2 / (4\pi^2)}{d^2 E / dk^2}.$$

При небольших значениях k кривая $E(k)$ сливается с параболой

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2.$$

При этом скорость движения электрона

$$v_e = \frac{h}{2\pi m} k$$

линейно увеличивается с ростом k , а эффективная масса остается постоянной и приблизительно равной массе свободного электрона, $m^* \approx m$. Такой электрон ведет себя нормально, как частица, обладающая отрицательным зарядом « $-e$ » и положительной эффективной массой m^* .

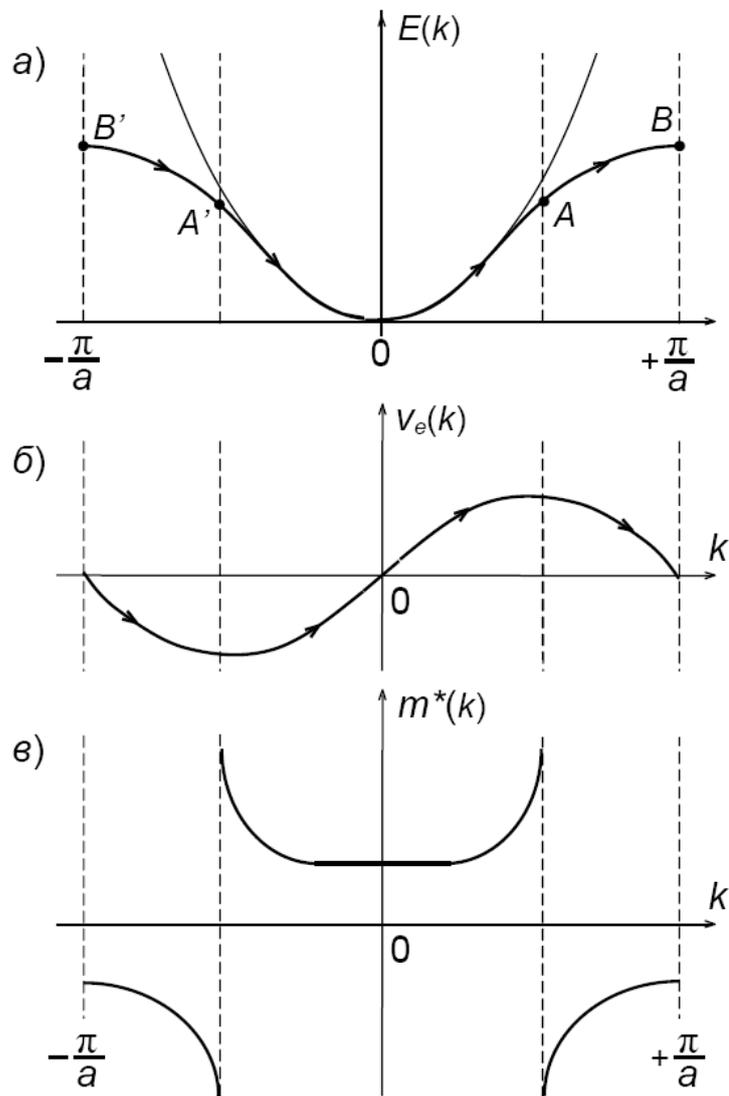


Рис. 7.22. Зависимость от: a – волнового числа энергии электрона; b – скорости движения; v – эффективной массы

По мере удаления от начала координат кривая $E(k)$ постепенно отходит от параболы, нарастание скорости с увеличением k замедляется, и эффективная масса электрона увеличивается. Точка A является точкой перегиба кривой $E(k)$. В этой точке первая производная dE/dk достигает экстремума, а вторая производная обращается в нуль. Поэтому в точке A скорость достигает максимального значения, а эффективная масса электрона обращается в бесконечность. При переходе через точку A эффективная масса меняет знак – она становится отрицательной. Это означает, что при дальнейшем увеличении k скорость электрона не только не увеличивается, а, наоборот, уменьшается, хотя направление внешней силы остается неизменным. В точке B скорость обращается в нуль – электрон останавливается, несмотря на то, что его импульс

$$p = \frac{h}{2\pi} k$$

достигает максимального значения,

$$p_{\max} = \frac{h}{2a}.$$

Здесь электрон испытывает отражение от решетки, его волновой вектор меняется от $+\pi/a$ до $-\pi/a$, и он появляется в точке B' . В интервале от B' до A' электрон ускоряется в направлении, противоположном действию силы F , и его скорость меняется от 0 до максимального отрицательного значения, а эффективная масса – от $(-m^*)$ до $-\infty$. В точке перегиба A' знак эффективной массы меняется с отрицательного на положительный, и в интервале от A' до 0 электрон ускоряется «нормально» в направлении действующей силы F , скорость постепенно увеличивается до нуля, а эффективная масса достигает постоянного положительного значения m^* . Таким образом, по мере увеличения энергии электрона и перемещения его от дна зоны к ее вершине эффективная масса меняется не только по величине, но и по знаку. Это указывает на то, что поведение во внешнем поле электронов, находящихся на разных энергетических уровнях зоны, может быть весьма различным и сильно отличаться от поведения свободных электронов.

Здесь следует подчеркнуть, что введение понятия эффективной массы электрона является лишь удобным способом описания движения электрона, находящегося в периодическом поле кристалла, под действием внешней силы. Сама же эффективная масса не является массой в обычном смысле этого слова. Она не определяет ни запаса энергии, ни инерционных или гравитационных свойств электрона. По величине она может быть как больше, так и меньше истинной массы электрона. Более того, m^* может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Эффективная масса является лишь коэффициентом пропорциональности в соотношении (7.57), связывающем внешнюю силу с ускорением движения электрона. Она имеет смысл лишь до тех пор, пока энергия электрона E может быть выражена как квадратичная функция волнового числа. В этом случае m^* сохраняется постоянной. Из рис. 7.22 видно, что это имеет место при k , соответствующем дну и вершине энергетической зоны. В первом случае $m^* > 0$, во втором $m^* < 0$. Вблизи же точек перегиба m^* перестает быть

аналогом массы. К счастью, практически всегда приходится иметь дело с электронами, располагающимися или у дна зоны, или у ее вершины. К этим электронам вполне применимо понятие эффективной массы, чем и оправдывается его введение.

Несколько слов о понятии «дырка».

Предположим, что данная энергетическая зона целиком заполнена электронами (рис. 7.23, а). Электроны, располагающиеся на верхних уровнях зоны, обладают отрицательной эффективной массой (ускоряются в направлении, противоположном действию внешней силы) и отрицательным зарядом $-e$. Удалим с одного из таких уровней электрон (рис. 7.23, б). Так как зона была целиком заполнена отрицательно заряженными электронами, то освобожденный уровень, не укомплектованный электроном, будет вести себя как частица, обладающая положительным зарядом, численно равным заряду электрона e . Кроме того, так как электроны верхних уровней зоны обладают отрицательной эффективной массой, то освобожденный уровень будет вести себя как частица, обладающая положительной эффективной массой, численно равной эффективной массе электрона, занимавшего этот уровень.

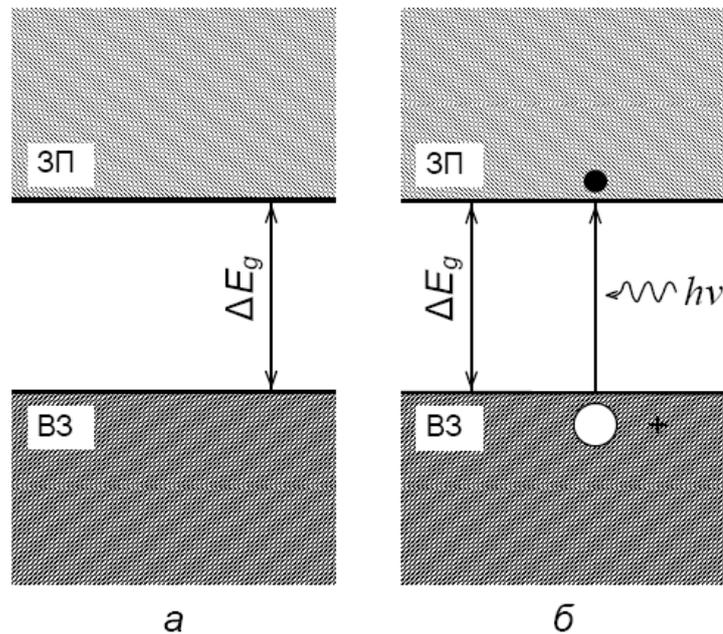


Рис. 7.23. Схема образования «дырок»

Таким образом, освобождение одного из верхних уровней занятой энергетической зоны эквивалентно появлению в ней частицы, обладающей положительным зарядом и положительной эффективной массой. Такую фиктивную частицу называют дыркой.

Дырки играют исключительно важную роль в определении электрических свойств твердых тел. В телах, имеющих почти целиком заполненные энергетические зоны, электрический ток возникает в результате направленного движения дырок. Такой дырочной проводимостью обладает, в частности, ряд металлов. Они характеризуются аномальным эффектом Холла. Но особенно большое значение дырочный механизм проводимости имеет в полупроводниках.

Вопросы для самопроверки

1. Какие основные положения легли в основу статистики Ферми – Дирака, используемой для расчета зависимости концентрации электронов и дырок от температуры?
2. Укажите классический предел статистики Ферми – Дирака.
3. В каких случаях для распределения электронов по энергии можно использовать статистику Больцмана?
4. Почему в полупроводниках чрезвычайно важно учитывать температурную зависимость концентрации носителей заряда (в металлах ее часто не учитывают, полагая постоянной)?
5. Какова вероятность заполнения электронами энергетического уровня с энергией, соответствующей энергии Ферми (уровня Ферми)?
6. В какой зоне расположен уровень Ферми в металлах?
7. Где расположен уровень Ферми в чистых бездефектных (собственных полупроводниках)?
8. Перечислите основные отличия температурной зависимости концентрации носителей заряда в легированных и нелегированных полупроводниках.
9. В какой области температур концентрации свободных носителей заряда для легированных и нелегированных полупроводников будут мало различаться?
10. Как можно, имея экспериментальную зависимость концентрации электронов от температуры, определить степень легирования материала донорной примесью?
11. Как можно, имея экспериментальную зависимость концентрации электронов от температуры, определить положение уровня Ферми для любой температурной точки?
12. Постройте зависимость концентрации носителей заряда от положения уровня Ферми в германии, легированном донорной примесью (например Р) до концентрации 10^{15} см^{-3} .

13. Постройте зависимость концентрации носителей заряда от положения уровня Ферми в германии, легированном акцепторной примесью (например In) до концентрации 10^{15} см^{-3} .

14. Какими механизмами обусловлена температурная зависимость электропроводности в проводниках и полупроводниках?

15. Покажите, что для случая одномерной решетки существование энергетических разрывов на границе зоны Бриллюэна эквивалентно условию брегговского отражения электронных волн.

ГЛАВА 8. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В предыдущих главах, рассматривая эффекты, связанные с влиянием внешнего электрического поля на металлы и полупроводники, мы говорили только о дрейфовом движении квазисвободных электронов. Эффекты поляризации не рассматривали, поскольку при достаточно высокой проводимости этих материалов индуцировать (с помощью внешнего электрического поля) в их объемах поля достаточной величины в подавляющем большинстве случаев не удастся.

В диэлектриках ситуация обратная. Здесь основную долю проводимости дают прыжковый электронный и ионный перенос заряда. При температурах эксплуатации электронных приборов, содержащих в своей структуре диэлектрики, проводимостью этого материала во многих случаях можно пренебречь. Зато на характеристики прибора существенное влияние будет оказывать поляризуемость диэлектриков. Поэтому в данной главе мы ограничимся вопросами, связанными с их поляризуемостью.

Частицы (атомы, молекулы, ионы) диэлектрика под действием электрического поля превращаются в диполи, вследствие движения положительных и отрицательных зарядов в противоположные стороны. Неравномерность распределения заряда в диэлектрике, вызванная перемещением заряженных частиц в ограниченных областях под действием поля, равнозначна образованию некоторых диполей. Наконец, под действием поля происходит ориентация полярных молекул, если таковые содержатся в диэлектрике. Результат ориентации можно рассматривать как образование в диэлектрике диполей, оси которых расположены по направлению поля. Дипольный момент каждого такого диполя должен быть равен проекции дипольного момента полярной молекулы на направление поля.

Таким образом, действие всех разнообразных типов поляризации диэлектрика можно свести, в конечном итоге, к образованию в диэлектрике некоторого числа диполей, оси которых расположены по направлению поля. При этом положительные полюсы всех этих диполей оказываются сдвинутыми в направлении поля, а отрицательные – в противоположном направлении.

В связи с этим целесообразно характеризовать поляризованный диэлектрик некоторой векторной величиной, связанной с дипольным моментом каждого диполя и с их плотностью. Эта величина, равная сумме всех такого рода моментов, образованных в диэлектрике под действием электрического поля, в единице его объема, называется электрическим или дипольным моментом диэлектрика.

Обозначим электрический момент единицы объёма через \vec{P} . Тогда

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^n \vec{p}_i, \quad (8.1)$$

где \vec{p}_i – элементарный дипольный момент, образованный под действием поля в диэлектрике, n – число диполей в 1 см^3 диэлектрика.

Ввиду того, что все элементарные дипольные моменты, образованные под действием поля в диэлектрике, имеют одно и то же направление поля, векторную сумму (8.1) можно заменить скалярной.

Если число поляризующихся частиц в единице объёма диэлектрика равно n и средний дипольный момент каждой частицы, образованный под действием поля, равен m , то

$$P = p \cdot n. \quad (8.2)$$

Очевидно, что чем сильнее поляризован диэлектрик, тем больше электрический момент единицы объёма \vec{P} . Величину \vec{P} можно связать с диэлектрической проницаемостью диэлектрика ϵ .

С другой стороны, электрический момент единицы объёма может быть вычислен, если известны такие моменты диполей, образованных под действием поля. Эти последние могут быть связаны с молекулярными константами диэлектрика. Таким образом, диэлектрическую проницаемость можно связать с молекулярными константами диэлектрика через электрический момент единицы объёма.

Как уже указывалось выше, процесс поляризации диэлектрика имеет весьма сложный характер. Разберём последовательно каждый из отдельных видов поляризации диэлектрика.

8.1. Электронная поляризация смещения в атомах и ионах

Наиболее общей для всех диэлектриков является поляризация смещения зарядов в атомах, ионах или молекулах, из которых построен диэлектрик. Поляризация смещения может иметь место вследствие, во-первых, смещения наиболее слабо связанных (валентных) электронов в атоме или ионе и, во-вторых, за счёт смещения ионов в молекуле. В тех случаях, когда диэлектрик построен из ионов (ионный кристалл), поляризация смещения имеет место также и за счёт смещения положительных ионов относительно отрицательных.

Поляризация смещения устанавливается быстро. Время установления поляризации электронного смещения сравнимо с периодом световых колебаний и составляет 10^{-14} – 10^{-15} с. Время установления поляризации ионного смещения сравнимо с периодом собственных колебаний иона в положении равновесия и составляет 10^{-12} – 10^{-13} с.

Если некоторый атом или ион находится под действием электрического поля с напряжённостью \vec{E} , то электроны смещаются против поля, а ядро – в направлении поля. Образуется система, обладающая некоторым дипольным моментом. Этот дипольный момент мы будем называть наведённым или индуцированным. Он существует только тогда, когда действует поле. Такое образование дипольного момента в атоме или ионе носит название электронной поляризации, или поляризации смещения электронных орбит.

Предположим, что некоторый заряд q связан упругими силами $f = kx$. Тогда под действием поля он сместится на некоторое расстояние x в направлении поля и будет находиться в равновесии, если

$$kx = qE,$$

где k – коэффициент упругой связи, а \vec{E} – напряжённость поля. При этом образуется дипольный момент

$$m = qx,$$

или, если учесть, что при равновесии $x = qE/k$, то

$$m = \frac{q^2}{k} E = \alpha E, \quad (8.3)$$

т.е. индуцированный момент прямо пропорционален напряжённости поля.

Коэффициент пропорциональности α между напряжённостью поля и индуцированным моментом называется поляризуемостью данной системы.

Если смещение заряда происходит в атоме или ионе, то смещается электрон относительно ядра. При малых смещениях электрона можно считать, что возвращающая сила прямо пропорциональна расстоянию, т.е. действительно является квазиупругой силой $f = kx$. Для простейшей модели атома водорода это легко показать.

Пусть орбита электрона под действием внешней перпендикулярной ей силы сместилась на расстояние x от ядра. Тогда возвращающая сила будет равна проекции силы притяжения между электроном и ядром f_0 на напряжённость поля:

$$f = f_0 \sin \alpha = \frac{q_1 q_2 x}{(r^2 + x^2)^{3/2}}, \quad (8.4)$$

где q_1 – заряд ядра, q_2 – заряд электрона, x – смещение и r – радиус орбиты.

Если $x \ll r$ и $q_1 = q_2$, то

$$f = \frac{q^2}{r^3} x, \quad (8.5)$$

т.е. действительно возвращающая сила прямо пропорциональна смещению.

Грубый подсчёт даёт возможность оценить поляризуемость атома водорода. Формула (8.5) даёт выражение квазиупругой силы, действующей на электрон при его смещении. Для атома водорода заряд ядра равен заряду электрона. Поэтому коэффициент упругости k будет равен:

$$k = \frac{f}{x} = \frac{q^2}{r^3}.$$

Поляризуемость α можно вычислить, пользуясь выражением (8.3):

$$\alpha = \frac{q^2}{k} = r^3. \quad (8.6)$$

Для атома водорода радиус орбиты порядка $0,5 \cdot 10^{-8}$ см, а следовательно, $\alpha = 0,125 \cdot 10^{-24}$ см³. Более строгий квантово-механический расчёт даёт результат, по порядку совпадающий с (8.6):

$$\alpha = \frac{9}{2} r^3, \quad (8.7)$$

т.е. поляризуемость водородного атома оказывается близкой к кубу радиуса электронной орбиты. Формула (8.7) даёт результат, хорошо согласующийся с опытом.

Для более сложных атомов формула (8.7) непригодна. Однако можно ожидать, что с увеличением радиуса электронной орбиты поляризуемость атома должна сильно возрастать, так как связь между электроном и ядром при этом уменьшается.

При увеличении числа электронов на орбитах в атоме поляризуемость также должна расти. Каждый электрон будет испытывать под действием электрического поля некоторое смещение. Наибольшее смещение под действием поля должны испытывать валентные электроны, как наиболее слабо связанные с ядром.

Исходя из этих соображений, можно предсказать, в каком направлении должна изменяться поляризуемость атома при переходе от одного элемента к другому в том порядке, в каком они расположены в периодической системе Менделеева. При переходе вдоль столбцов таблицы Менделеева сверху вниз поляризуемость атома от элемента к элементу должна увеличиваться. Действительно, при таком переходе общее число электронов на орбитах увеличивается, и радиус внешней орбиты растёт.

При увеличении порядкового номера элемента вдоль по строке периодической системы поляризуемость атома может и возрастать, и убывать в зависимости от того, что преобладает: эффект увеличения числа электронов или же эффект уменьшения радиусов орбит. Так, например, атомы углерода и азота обладают одинаковой поляризуемостью, видимо, потому, что оба указанных эффекта при переходе от углерода к азоту взаимно уничтожаются.

Поляризуемость самых различных атомов всегда имеет порядок куба радиуса ($\sim 10^{-24} \text{ см}^3$).

В ряде случаев существенное значение имеет электронная поляризуемость ионов. Многие кристаллические диэлектрики построены из ионных решёток. В аморфных диэлектриках имеется большое число различных ионов. Весьма важно знать поэтому электронную поляризуемость того или иного иона. Поляризация смещения электронных орбит в ионе имеет примерно тот же характер, что и в атоме.

Наиболее устойчивыми являются те ионы, электронная оболочка которых соответствует электронной оболочке атомов того или иного инертного газа.

Если сравнивать поляризуемости таких ионов одного и того же периода периодической системы Менделеева, то оказывается, что при увеличении атомного номера поляризуемость иона уменьшается.

Величина поляризуемости иона может быть сопоставлена с ионизационным потенциалом. Высокий ионизационный потенциал является следствием сильной связи электрона с ядром. Поэтому, чем выше ионизационный потенциал, тем меньше должна быть поляризуемость.

Та же закономерность наблюдается и у ионов. Поляризуемость одновалентного иона связана с ионизационным потенциалом отрыва второго электрона. Поляризуемость двухвалентного иона связана с ионизационным потенциалом отрыва третьего электрона и т.д.

Эта связь между поляризуемостью и ионизационным потенциалом вполне понятна, так как обе эти величины зависят при одном и том же числе электронов от заряда ядра и от радиусов орбит.

В табл. 8.1 приведены данные о поляризуемости и радиусах различных ионов. По этой таблице можно проследить убывание поляризуемости с увеличением заряда ядра для ионов с одинаковым числом электронов. Резко выделяются в табл. 8.1 отрицательные ионы, имеющие повышенную поляризуемость по сравнению с большинством положительных ионов. Кроме того, видно, что для большинства ионов поляризуемость сравнима с кубом радиуса.

Из табл. 8.1 видно, что только для Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} и K^+ отношение α/r^3 начительно меньше единицы. Для всех же остальных ионов, указанных в таблице, это отношение довольно близко к единице. Некоторые ионы (O^{2-} , C^{4+} , B^{3+} , S^- , Ti^{4+} , Te^{2-} , Ce^{4+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) характеризуются большим значением отношения α/r^3 . Электрический момент единицы объёма, определяющий поляризацию, зависит не только от индуцированного момента каждой элементарной частицы, но и от числа таких частиц в 1 см^3 . Поэтому важную роль играет величина α/r^3 .

Действительно, если ион обладает большой поляризуемостью при сравнительно небольшом радиусе r , то, во-первых, в единице объёма уместится большее число таких ионов, и, во-вторых, индуцированный момент каждого иона будет достаточно велик. Следовательно, электрический момент единицы объёма и диэлектрическая проницаемость вещества будут велики.

Ионы, являющиеся составной частью молекулярного комплекса, имеют обычно меньшую поляризуемость, чем свободные ионы, для которых приведены значения в табл. 8.1. Это обуславливается,

по-видимому, тем, что смещению электронных оболочек одного иона препятствуют отталкивающие силы со стороны электронных оболочек других ионов комплекса.

Таблица 8.1

Данные о поляризуемости и радиусах различных ионов

Ион	$\alpha \cdot 10^{24} \text{ см}^3$	$r \cdot 10^8 \text{ см}$	$r^3 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$	$\frac{\alpha}{r^3}$
<i>He</i>	0197,	-	-	-
<i>Li</i> ⁺	0,079	0,78	0,475	0,166
<i>Be</i> ²⁺	0,035	0,34	0,039	0,891
<i>O</i> ²⁻	2,76	1,32	2,30	1,20
<i>Na</i> ⁺	0,197	0,98	0,94	0,210
<i>Mg</i> ²⁺	0,114	0,78	0,475	0,240
<i>Al</i> ³⁺	0,067	0,57	0,186	0,360
<i>Cl</i> ⁻	3,43	1,81	5,93	0,579
<i>K</i> ⁺	0,879	1,33	2,30	0,382
<i>Se</i> ²⁺	6,42	1,91	6,96	0,922
<i>Br</i> ⁻	4,80	1,96	7,53	0,638
<i>Te</i> ²⁻	9,60	2,11	9,40	1,02
<i>Hg</i> ²⁺	1,99	1,12	1,41	1,41
<i>Pb</i> ²⁺	4,32	1,32	2,3	1,89

8.2. Поляризация ионного смещения

Поляризация смещения положительных ионов относительно отрицательных в наиболее чистом виде проявляется в ионных кристаллах. Однако основные черты этого типа поляризации можно проследить на простейшем примере одной молекулы, состоящей из двух разноимённых ионов.

Связь между частицами в молекуле имеет весьма сложный характер. Двумя предельными случаями внутримолекулярной связи являются гетерополярная (ионная) и гомеополярная (атомная) связи. В первом случае часть электронов полностью переходит от одного атома к другому, и образуются два иона с противоположными зарядами. Между этими ионами действуют электростатические силы, а так же силы притяжения и отталкивания электронных оболочек.

Во втором случае электроны обоих атомов в сильной степени коллективизированы, и внутримолекулярные силы имеют весьма сложный характер. Они относятся к типу ван-дер-ваальсовых сил.

Очевидно, что поляризация ионного смещения в молекуле в чистом виде может иметь место только в том случае, если структура молекулы близка к чисто гетерополярной. Тогда основную роль играют силы кулоновского притяжения между разноимёнными ионами и силы отталкивания их электронных оболочек; остальными силами (притяжения вследствие взаимной электронной поляризации ионов, ван-дер-ваальсовыми и пр.) можно при первом качественном рассмотрении вопроса пренебречь.

Энергия отталкивания электронных оболочек ионов определяется по степенной формуле:

$$U_{\text{от}} = \frac{b}{r^n},$$

где r – расстояние между центрами ионов; n – показатель степени (лежащий в пределах 7–11), b – постоянная для данной пары ионов. Более точная формула имеет экспоненциальный вид (см. ниже).

Условие равновесия гетерополярной молекулы при сделанных выше допущениях сводится к равенству кулоновской силы притяжения и силы отталкивания электронных оболочек, т.е.

$$-\frac{q^2}{a^2} + \frac{nb}{a^{n+1}} = 0, \quad (8.8)$$

где a – расстояние между центрами ионов в случае равновесия, q – заряд иона. Если же принять более точную экспоненциальную зависимость сил отталкивания электронных оболочек, то условие равновесия гетерополярной молекулы примет такой вид:

$$-\frac{q^2}{r^2} + \frac{b}{\rho} \left(1 + \frac{Z_1}{n_1} + \frac{Z_2}{n_2} \right) \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) = 0, \quad (8.9)$$

где $r = a$; Z_1 и Z_2 – атомные номера ионов; n_1 и n_2 – числа валентных электронов. Коэффициент ρ для соединений галогенов с щелочными и щёлочно-земельными металлами колеблется в пределах от $0,32 \cdot 10^{-8}$ до $0,38 \cdot 10^{-8}$ см. Величина b – постоянная для данной пары ионов.

Из (8.8) следует, что

$$b = \frac{q^2 a^{n-1}}{n}.$$

Пользуясь приведенными выше равенствами, можно оценить поляризуемость гетерополярной молекулы. Она определяется из равенства:

$$\alpha = \frac{a^3}{n-1}. \quad (8.10)$$

Расстояние a между центрами ионов может быть оценено как сумма их радиусов $r_1 + r_2$:

$$\alpha = \frac{(r_1 + r_2)^3}{n-1},$$

т.е. поляризуемость ионного смещения гетерополярной молекулы определяется кубом суммы радиусов ионов и, следовательно, по порядку величины близка к электронной поляризуемости атомов и ионов.

Поляризация неэлектронного смещения в молекулах, близких к гомеополярным, по понятным причинам выражена весьма слабо.

8.3. Поляризация упруго связанных полярных молекул

Полярными называются такие молекулы, которые обладают постоянным дипольным моментом μ_0 . Если полярные молекулы свободны, то под действием электрического поля они ориентируются по направлению поля в той мере, в какой эта ориентация допускается тепловым движением. Тепловое движение является фактором дезориентации свободных полярных молекул. В тех случаях (для некоторых твёрдых диэлектриков), когда полярные молекулы сильно связаны между собой, под действием поля они могут поворачиваться лишь на малые углы.

Наличие квазиупругой связи между молекулами является причиной того, что эти молекулы под действием поля дают упругую поляризацию смещения, аналогичную разобранным выше типам поляризации.

Допустим, что полярная молекула с дипольным моментом μ_0 упруго связана некоторыми силами, например, силами взаимодействия с окружающими полярными молекулами. Эти силы ориентируют нашу молекулу при отсутствии внешнего поля в определённом направлении.

Пусть это направление составляет угол θ с направлением поля (рис. 8.1), причём квазиупругие силы, удерживающие полярную молекулу, характеризуются величиной силы F , действующей на единицу заряда; наличие F , таким образом, свидетельствует о присутствии в кристалле некоторого внутреннего поля.

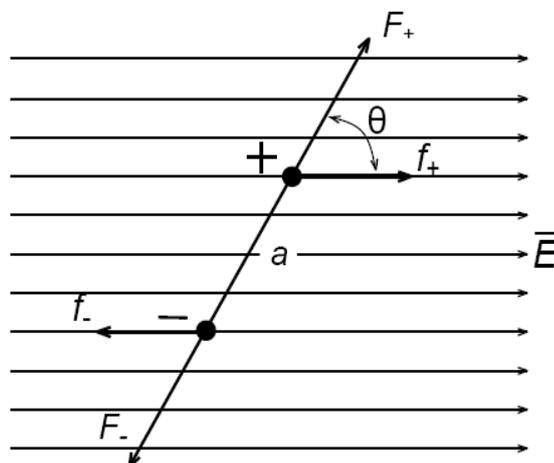


Рис. 8.1. Одновременное действие внешнего электрического поля и удерживающих сил на полярную молекулу в кристалле

Тогда в отсутствии внешнего поля потенциальная энергия закрепления полярной молекулы будет равна

$$U_0 = -\mu_0 F, \quad (8.11)$$

так как угол между направлением силы F и направлением оси диполя равен нулю. Внешнее поле, создав вращающий момент, повернет полярную молекулу. Вращающий момент, действующий на диполь во внешнем однородном поле, равен, как известно из электростатики:

$$M = -\mu_0 E \sin(\vec{\mu}_0, \vec{E}).$$

Полярная молекула будет находиться в равновесии, если вращающий момент внешнего поля будет равен обратному вращающему моменту квазиупругой силы F . Пусть это положение будет соответствовать повороту оси диполя на угол θ_1 от первоначального положения её (рис. 8.2). Тогда условие равновесия имеет вид

$$\mu_0 F \sin \theta_1 = \mu_0 E \sin(\theta - \theta_1),$$

или

$$\sin \theta_1 = \frac{E}{F} \sin(\theta - \theta_1). \quad (8.12)$$

Если считать, что полярная молекула сильно закреплена, а внешнее поле не очень велико, тогда очевидно: $\theta_1 \ll \theta$, и выражение (8.12) примет следующий вид:

$$\sin \theta_1 = \frac{E}{F} \sin \theta. \quad (8.12a)$$

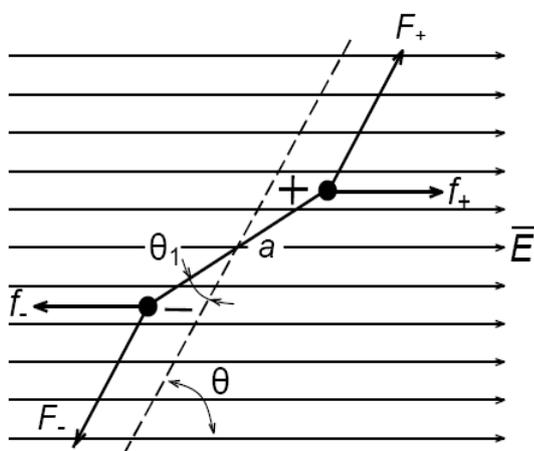


Рис. 8.2. Равновесное положение полярной молекулы в кристалле при одновременном действии внешнего электрического поля и удерживающих сил

Поворот полярной молекулы на угол θ_1 в направлении поля E будет эквивалентен возникновению некоторого дипольного момента μ в направлении поля. Действительно, до поворота диполя составляющая его момента μ_0 в направлении поля равна $\mu_0 \cos \theta$, а после поворота равна $\mu_0 \cos(\theta - \theta_1)$.

Следовательно, составляющая дипольного момента в направлении поля, возникающего под его действием, равна

$$\mu = -2\mu_0 \sin^2 \frac{\theta_1}{2} \cos \theta + \mu_0 \sin \theta_1 \sin \theta. \quad (8.13)$$

Первым членом правой части (8.13) ввиду малости θ_1 можно по сравнению со вторым членом пренебречь. Поэтому после алгебраических преобразований находим:

$$\mu = \frac{\mu_0^2 \sin^2 \theta}{|U_0|} \cdot E.$$

Поляризуемость упруго связанной полярной молекулы оказывается равной

$$\alpha_\mu = \frac{\mu}{E} = \frac{\mu_0^2 \sin^2 \theta}{|U_0|}. \quad (8.14)$$

Как видно, поляризуемость зависит от того, чему равен угол θ между полем E и направлением квазиупругой силы F . Максимальная поляризуемость имеет место в том случае, когда направление квазиупругой силы, связывающей полярную молекулу, перпендикулярно направлению внешнего поля ($\sin \theta = 1$), ибо в этом случае вращающий момент, действующий на полярную молекулу, будет наибольшим. Поляризация диэлектрика в связи с этим будет зависеть от направления поля, т.е. будет обладать анизотропией. Максимальная поляризуемость равна

$$\alpha_{\mu \max} = \frac{\mu_0^2}{|U_0|}. \quad (8.15)$$

Таким образом, поляризация упруго связанных полярных молекул зависит не только от величины электрического момента каждой молекулы μ_0 , но и от энергии межмолекулярных связей $|U_0|$.

Время установления поляризации упруго связанных полярных молекул порядка 10^{-13} с.

Рассмотрим теперь поляризацию, которая, хотя и обуславливается действием электрического поля, но зависит от теплового движения частиц.

В любом диэлектрике имеется определённое количество заряженных частиц, которые относительно слабо связаны с окружающими частицами. Эти заряженные частицы при своём тепловом движении перемещаются на расстояния, сравнимые с размерами молекул или большие их.

Электрическое поле вносит некоторый порядок в хаотическое движение заряженных частиц. В результате этого в диэлектрике устанавливается асимметричное распределение зарядов, создающее в нем некоторый

электрический момент. Такое распределение слабо связанных заряженных частиц в диэлектрике является поляризацией, которая сильно зависит от интенсивности теплового движения, т.е. от температуры.

Частицами, которые реагируют на внешнее электрическое поле, могут быть полярные молекулы, группы молекул, объединённые в более или менее сложные полярные радикалы, отдельные ионы и, наконец, более или менее сложные заряженные комплексы молекул.

Наиболее простым видом поляризации, зависящей от теплового движения заряженных частиц, является поляризация, обусловленная движением отдельных ионов внутри диэлектрика. Движение ионов ограничено значительными потенциальными барьерами. Будем называть такую поляризацию «ионных перебросов» тепловой ионной поляризацией.

Другим также простым и часто встречающимся видом является поляризация ориентации слабо связанных полярных молекул. Назовём ее тепловой ориентационной поляризацией.

Основные закономерности для всех разновидностей поляризации, связанной с тепловым движением, имеют общий характер и поэтому могут рассматриваться с одной общей точки зрения.

Будем рассматривать поляризацию, обусловленную движением отдельных слабо связанных ионов в диэлектрике – тепловую ионную поляризацию – как простейшую модель разбираемого вида.

В связи с этим рассмотрим сначала основные закономерности тепловой ионной поляризации с тем, чтобы потом применить их к другим ее видам, связанным с тепловым движением, в частности, к тепловой ориентационной поляризации.

8.4. Тепловая ионная поляризация

Пусть твёрдый диэлектрик построен из ионов или содержит ионные примеси. Допустим, что движение иона ограничено определённой областью. Это значит, что ион находится под действием окружающих его частиц (тоже ионов или молекул), причём потенциальная энергия иона имеет относительно минимальное значение в ограниченном пространстве. Допустим далее, что ион может находиться также и в соседнем положении, в котором его потенциальная энергия имеет относительный минимум той же глубины (рис. 8.3). Расстояние между этими двумя возможными положениями иона обозначим через δ .

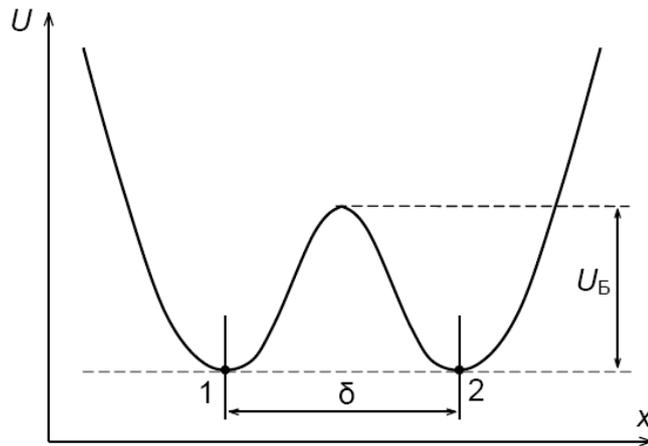


Рис. 8.3. График потенциальной энергии некоторого иона в кристалле, для которого существует два эквивалентных равновесных положения

Вероятность переброса иона из 1-го положения во 2-е (рис. 8.3) и обратно зависит от величины местного максимума потенциальной энергии иона U , который разделяет положения 1 и 2, и от температуры.

Тепловое движение ионов в диэлектрике состоит из колебаний в месте закрепления и перемещений на некотором пути «свободного» пробега от одного места закрепления до другого. Эти перемещения могут совершать только те ионы, которые имеют энергию теплового движения, достаточную для преодоления потенциального барьера U_B . Вероятность того, что частица, участвующая в тепловом движении, имеет энергию, большую или равную U_B , согласно статистике Больцмана равна $\exp(-U_B/kT)$, где T – абсолютная температура, а k – постоянная Больцмана. В закреплённом положении (1 или 2 на рис. 8.3) ион совершает колебания с частотой ν , которая определяется упругостью сил связи в месте закрепления. В отсутствии внешней силы все направления перебросов ионов через потенциальный барьер равновероятны. Число ионов, перебрасывающихся в единицу времени и в единице объёма через барьер в данном направлении, например, в положительном направлении по оси x , можно выразить как

$$n = \frac{n_0}{6} \nu \cdot \exp(-U_B/kT), \quad (8.16)$$

где n_0 – общее число рассматриваемых слабо связанных ионов в единице объёма диэлектрика. Действительно, вследствие хаотичности теплового движения можно считать, что вдоль каждой из трёх взаимно

перпендикулярных осей в пространстве движется $1/3$ ионов n_0 ; половина из них, т.е. $n_0/6$, движется в направлении положительной оси x . Число «попыток» перескочить через потенциальный барьер U_B равно $v \cdot n_0/6$, так как именно v раз в секунду колеблющийся ион будет двигаться в направлении положительной оси x . Однако из всех этих «попыток» перескока только те увенчаются успехом, для которых энергия движения иона будет равна или больше U , т.е. для получения числа действительно перескочивших через потенциальный барьер ионов необходимо величину $v \cdot n_0/6$ помножить на вероятность, $\exp(-U_B/kT)$.

При отсутствии внешнего поля число ионов, перебрасывающихся из положения 1 в положение 2, равно числу ионов, перебрасывающихся в противоположном направлении, и распределение ионов равномерно. Если наложить внешнее поле E , то картина существенно изменится. Пусть внешнее поле направлено по оси x . Если поле однородно, то потенциальная энергия иона в этом поле должна изменяться с расстоянием линейно. Кривая изменения полной потенциальной энергии с расстоянием будет являться результатом наложения кривой, показанной на рис. 8.3, и наклонной прямой (рис. 8.4).

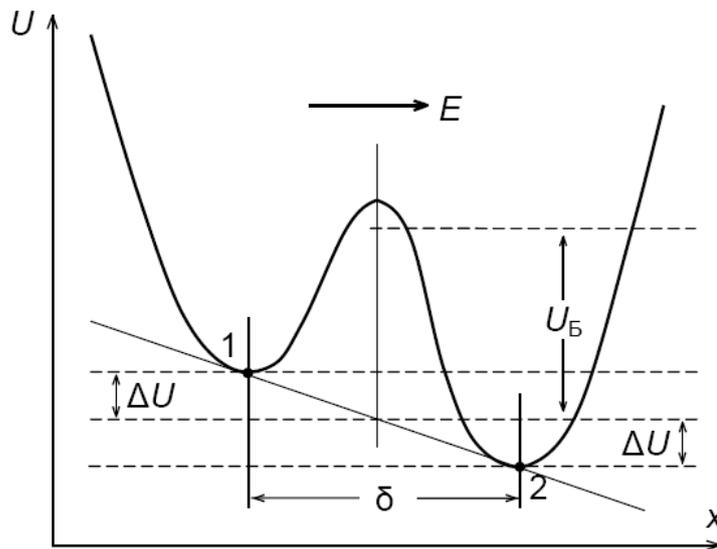


Рис. 8.4. График потенциальной энергии некоторого иона в кристалле, во внешнем поле E

Высота потенциального барьера, который должен преодолеть ион при переходе из положения 1 в положение 2, будет меньше, чем при обратном переходе. Нетрудно видеть, что в первом случае потенциальный барьер равен $(U_B - \Delta U)$, а во втором $(U_B + \Delta U)$, где ΔU — изменение потенциальной энергии, вызванное наложением поля E в каждой

из потенциальных ям. Если заряд иона равен q , то $\Delta U = qE\delta/2$. Естественно, что в направлении поля, т.е. из положения 1 в положение 2, будет перебрасываться в единицу времени большее число ионов, чем в обратном направлении.

Обозначим $1/3$ числа ионов в единице объёма, занимающих положения 1, через n_1 и, соответственно, занимающих положения 2 – через n_2 . Естественно, что $n_1 + n_2 = n_0/3$. Тогда бесконечно малое изменение dn_1 за время dt можно в первом приближении (при $U_B > kT$) выразить следующим образом:

$$dn_1 = \left(-n_1 v e^{-\frac{U_B - \Delta U}{kT}} + n_2 v e^{-\frac{U_B + \Delta U}{kT}} \right). \quad (8.17)$$

Далее обозначим уменьшение числа ионов в положениях 1, равное увеличению числа ионов в положениях 2, через Δn . Очевидно, что $\Delta n = (n_0/6) - n_1 = n_2 - (n_0/6)$, так что $n_2 - n_1 = 2\Delta n$.

Вставляя Δn в дифференциальное уравнение (8.17) и рассматривая пока только слабые поля, для которых $\Delta U \ll kT$ и справедливо приближённое равенство $\exp[\pm U/(kT)] = 1 \pm [\Delta U/(kT)]$, получим:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -2\Delta n v \cdot e^{-\frac{U}{kT}} + \frac{n_0}{3} \frac{\Delta U}{kT} v \cdot e^{-\frac{U}{kT}}. \quad (8.18)$$

Нахождение зависимости Δn от времени путём интегрирования дифференциального уравнения (8.18) не представляет труда, если считать, что поле, действующее на каждый ион, равно среднему макроскопическому полю в диэлектрике, и, следовательно, при установлении поляризации не изменяется (т.е. будем приближённо считать, что $E = \text{const}$ и $\Delta U = \text{const}$). Введём обозначение

$$\tau = \frac{\exp[U/(kT)]}{2v}. \quad (8.19)$$

Решая уравнение (8.18), получим:

$$\Delta n = C e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{n_0 \Delta U}{6kT},$$

где C – произвольная, равная $[-n_0\Delta U/(6kT)]$ при условии, что при $t = 0$ также равен нулю Δ . Итак,

$$\Delta n = \frac{n_0\Delta U}{6kT} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) = \frac{n_0qE\delta}{12kT} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right). \quad (8.20)$$

Величину τ можно назвать временем релаксации слабо связанных ионов. В стационарном состоянии, т.е. при $t = \infty$ получаем равенство:

$$\Delta n_{\infty} = \frac{n_0\Delta U}{6kT} = \frac{n_0qE\delta}{12kT}. \quad (8.21)$$

Таким образом, наложение электрического поля создаёт асимметрию в распределении слабо связанных ионов в диэлектрике даже в том случае, если энергия, которую приобретает ион под действием поля, недостаточна для срыва его с места закрепления. Активизирующую роль здесь играет тепловое движение, а поле создаёт лишь избыточный направленный переброс ионов, сорванных тепловым движением. Неравномерность распределения зарядов увеличивается с момента наложения поля до тех пор, пока избыток ионов, перемещающихся под действием поля, не будет компенсироваться обратной ионной диффузией. Неравномерное распределение ионов, установившееся вышеописанным образом, создаёт обратное поле, т. е. является по существу поляризацией, которая и была названа выше тепловой ионной поляризацией.

Воспользуемся выражением (8.21) для вычисления электрического момента единицы объёма диэлектрика P , обусловленного указанной неравномерностью распределения ионов.

Напомним, что это выражение справедливо только в том случае, когда работа поля (или вообще внешней силы) на пути «свободного» пробега иона мала по сравнению с энергией теплового движения ($\Delta U \ll kT$).

Каждый избыточно переброшенный ион создаёт дипольный момент, равный $\Delta p = q\delta$. Поэтому электрический момент единицы объёма найдётся так:

$$P = \Delta n \cdot \Delta p = \frac{n_0qE\delta}{12kT} q\delta = \frac{n_0q^2E\delta^2}{12kT}. \quad (8.22)$$

Отсюда следует, что эквивалентная поляризуемость равна

$$\alpha_T = \frac{P}{n_0 E} = \frac{q^2 \delta^2}{12kT}. \quad (8.23)$$

С увеличением температуры P и α_T падают. Чем выше температура, тем интенсивнее тепловое движение препятствует упорядоченному движению частиц. Следует отметить, что эквивалентная поляризуемость каждого иона, определяемая выражением (8.23), сильно отличается от поляризуемости при квазиупругом смещении. Действительно, эта последняя была определена как коэффициент пропорциональности между напряжённостью поля и индуцированным электрическим моментом. В случае поляризации смещения поляризуемость определяется отношением квадрата заряда к коэффициенту упругости заряженной частицы. Здесь же дополнительный момент, образованный перемещением каждой частицы, постоянен и не зависит от поля. Поэтому поляризуемость каждого иона обратно пропорциональна напряжённости поля:

$$\alpha_T = \frac{\Delta p}{E} = \frac{q\delta}{E},$$

т.е. не является коэффициентом, не зависящим от напряжённости поля.

Электрический момент единицы объёма зависит от E только потому, что от него зависит число избыточно перебрасывающихся ионов (в первом приближении прямо пропорционально).

8.5. Связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью кристаллов

В предыдущих подглавах были рассмотрены процессы, обуславливающие возникновение поляризации диэлектрика, находящегося в электрическом поле. Каждый отдельный вид поляризации был охарактеризован некоторой молекулярной константой, названной поляризуемостью. При этом величина поляризуемости была связана с другими молекулярными константами диэлектрика для простейших видов поляризации.

В этой подглаве необходимо решить задачу о том, как связать макроскопические параметры, характеризующие поляризованный диэлектрик с молекулярными константами (в частности, с поляризуемостью).

Согласно вышеизложенному, каждая единица объёма диэлектрика под действием поля приобретает электрический момент P . Электрический момент всего диэлектрика можно найти (если диэлектрик однороден и поле однородно) как произведение P на объём диэлектрика $V = l \cdot S$, т.е.

$$M = P \cdot lS, \quad (8.24)$$

где l – длина диэлектрика в направлении поля, а S – площадь сечения.

Тот же электрический момент M можно получить, помножив поверхностный связанный заряд Q , который неизбежно имеет место при любой поляризации, на длину l диэлектрика в направлении поля (рис. 8.5):

$$M = Q \cdot l.$$

Следовательно,

$$P \cdot l \cdot S = Q \cdot l, \quad P = \frac{Q}{S} = \sigma, \quad (8.25)$$

где σ – плотность поверхностного заряда на поверхностях диэлектрика, перпендикулярных полю.

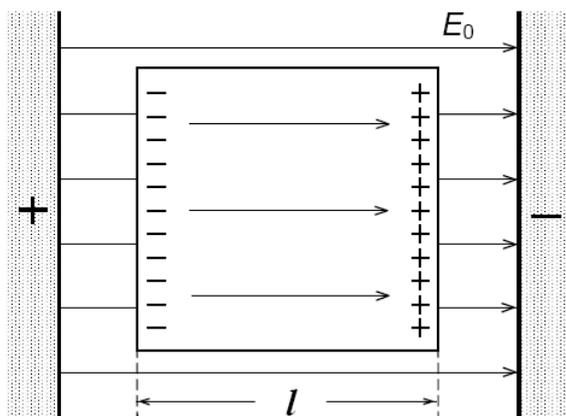


Рис. 8.5. Образец диэлектрика, имеющий форму параллелепипеда, в однородном электрическом поле

Таким образом, всякий поляризованный диэлектрик можно заменить неполяризованным диэлектриком, поверхности которого несут некоторый поверхностный заряд. Это означает, что поляризация диэлектрика эквивалентна образованию некоторого заряда на его поверхности.

Если поверхность диэлектрика не перпендикулярна полю, то плотность заряда, возникновение которого эквивалентно поляризации, связана с электрическим моментом единицы объёма несколько сложнее (рис. 8.6). Электрический момент диэлектрика M по-прежнему равен $M = P \cdot V = Q \cdot l$ (где V – объём диэлектрика). Однако объём диэлектрика V равен длине его в направлении поля, умноженной на площадь проекции торцевой поверхности на плоскость, перпендикулярную полю $V = l \cdot S'$. Легко видеть, что $S' = S \cdot \cos\varphi$, где φ – угол между направлением нормали к торцевой поверхности диэлектрика и направлением поля.

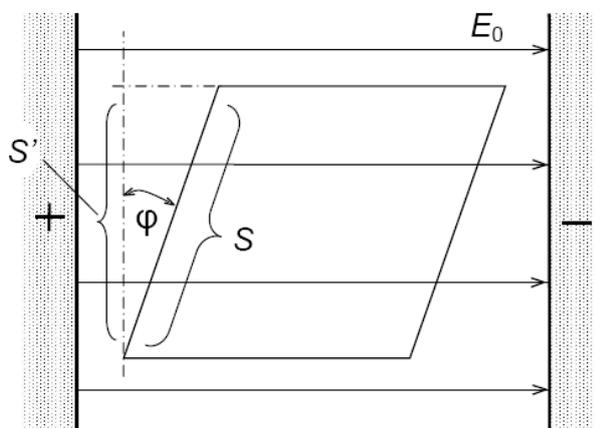


Рис. 8.6. Образец диэлектрика, имеющий форму ромбической призмы, в однородном электрическом поле

Таким образом,

$$P = \frac{Ql}{lS'} = \frac{Q}{S \cos\varphi} = \frac{\sigma}{\cos\varphi},$$

$$\sigma = P \cos\varphi. \quad (8.26)$$

На поверхности диэлектрика, перпендикулярной полю, плотность заряда максимальна; на поверхности, параллельной полю, плотность заряда равна нулю. Пользуясь величиной плотности заряда на поверхности поляризованного диэлектрика, можно установить, как влияет данная поляризация на напряжённость электрического поля.

Пусть диэлектрик находится в электрическом поле, напряжённость которого в вакууме (т.е. при отсутствии диэлектрика) равна E_0 . Поляризация диэлектрика, как мы видели, эквивалентна возникновению на его поверхностях, пронизываемых силовыми линиями напряженности внешнего электрического поля, некоторого заряда с плотностью σ .

Нетрудно видеть, что этот заряд создаёт в диэлектрике некоторое поле, обратное по направлению внешнему, напряжённость которого равна $4\pi\sigma = 4\pi P$ (если поверхность диэлектрика перпендикулярна полю).

Напряжённость среднего макроскопического поля в диэлектрике равна разности напряжённости поля при отсутствии диэлектрика E_0^* и напряжённости обратного поля поляризации

$$E_{\text{ср}} = E_0 - 4\pi P. \quad (8.27)$$

Диэлектрическая проницаемость ε по определению равна отношению $E_0/E_{\text{ср}} = \varepsilon$. Используя это соотношение в (8.27), получим:

$$E_{\text{ср}} = \frac{4\pi P}{\varepsilon - 1}. \quad (8.28)$$

Напряжённость среднего макроскопического поля легко связать с разностью потенциалов. В случае однородного поля $E_{\text{ср}} = U/l$, где U – разность потенциалов, приложенная к слою диэлектрика толщиной l .

8.6. Кристаллы с ионной связью

Прежде чем изучать электрические свойства твёрдых кристаллических тел, необходимо получить некоторые сведения об их строении и особенностях взаимодействия частиц, слагающих тела.

Кристаллическое твёрдое тело характеризуется правильным упорядоченным взаимным расположением частиц, которые образуют некоторую пространственную решётку. В связи с этим и само твёрдое вещество приобретает некоторую определённую форму той или иной степени симметрии – образует кристалл. Классификация кристаллов может быть проведена как по характеру тех сил, которые скрепляют частицы в них, так и по степени их симметрии.

Наиболее симметричной является кубическая система, в которой элементом структуры кристалла является куб. Частицы могут быть расположены как по вершинам куба, так и в центрах граней или в центре самого куба. В случае кубических решёток имеется три направления, а именно: направления трёх рёбер, сходящихся в одном угле, вдоль которых свойства кристалла заведомо одинаковы. К кубической системе относятся кристаллы многих солей, в частности, щёлочно-галогидных соединений многих металлов и т.д.

Меньшей степенью симметрии будет обладать кристаллическая решётка, элементом структуры которой является прямоугольная неравносторонняя призма (тетрагональная система), шестигранная призма (гексагональная система), ромбоэдр (ромбоэдрическая система), параллелепипед (триклинная система) и т.д. Характерным для кристаллических решёток меньшей степени симметрии является то, что для них число направлений, вдоль которых расположение атомов одинаково, будет меньшим, чем для кубических кристаллов.

По характеру сил, скрепляющих частицы, целесообразно разбить диэлектрические кристаллы на следующие три основные группы: кристаллы с ионной, ковалентной и молекулярной связями между элементами структуры.

Указанные группы кристаллов не могут считаться резко разграниченными, хотя бы уже по той причине, что ионные и атомные связи являются по существу крайними предельными случаями одной и той же связи более общего вида. Кроме того, в некоторых кристаллах могут одновременно существовать связи нескольких видов. Так, например, в графите связи между атомами углерода в одной плоскости являются атомными, в перпендикулярном же к этой плоскости направлении – молекулярными. Именно наличием этих слабых молекулярных связей и объясняется тот факт, что отдельные крупинки графита так хорошо скользят друг относительно друга и сам графит настолько уступает по твёрдости алмазу, состоящему из того же углерода.

Наибольший интерес для нас представляют кристаллы с ионной связью, так как большинство кристаллических диэлектриков в большей или меньшей степени относится к этой группе. В ионной решётке взаимное расположение атомов и связь между атомами определяются наличием двух сил – сил притяжения между разнозарядовыми ионами и отталкивания электронных оболочек ионов. Каждый данный ион взаимодействует не с одним ионом, как в гетерополярной молекуле, а со всеми ионами, его окружающими.

Покажем, как может быть произведён расчёт сил взаимодействия для простейшего случая кубической решётки, построенной из одновалентных ионов, например, решётки NaCl, элементами структуры которой являются одновалентный положительный ион натрия и одновалентный отрицательный ион хлора. Энергия закрепления данного иона, например, иона Na^+ , может быть определена как сумма двух частей: во-первых, взаимной потенциальной его энергии U_1 и всех его окружающих в предположении, что каждый ион может рассматриваться как точечный заряд, распо-

ложенный в соответствующем узле решётки; во-вторых, взаимной потенциальной энергии U_2 , обусловливаемой взаимодействием электронных оболочек данного иона и его ближайших соседей. Найдём в отдельности каждую из этих двух слагаемых.

Ближайшими соседями данного иона, например иона A (рис. 8.7), в кубической решетке NaCl являются 6 ионов противоположного знака, расположенные от него на расстоянии r , равном длине ребра элементарного куба. Взаимная потенциальная энергия иона A и его ближайших 6 соседей будет равна

$$U_1^I = -\frac{6q^2}{r},$$

где q – заряд ионов, равный в рассматриваемом нами случае одному элементарному заряду. Следующими, более удалёнными соседями иона A явятся 12 ионов того же знака, расположенные на расстоянии, равном длине диагонали грани, т.е. $\sqrt{2}r$. Соответствующая слагающая взаимной потенциальной энергии будет равна

$$U_1^{II} = \frac{12q^2}{\sqrt{2}r} = \frac{6\sqrt{2}q^2}{r}.$$

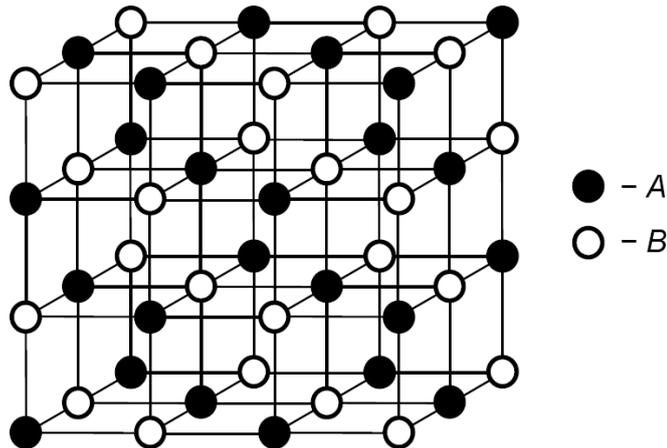


Рис. 8.7. Кристаллическая структура NaCl

Следующими соседями являются 8 ионов противоположного знака, отстоящие от иона A на расстояние, равное длине диагонали элементарного куба, т.е. $\sqrt{2}r$. Соответствующая слагающая потенциальной энергии может быть положена равной

$$U_1^{\text{III}} = -\frac{8q^2}{\sqrt{3}r}.$$

Выделяя дальнейшие слои ионов, равноудалённых от иона A , мы можем, очевидно, найти и соответствующие дальнейшие слагающие потенциальной энергии. Полная потенциальная энергия взаимодействия ионов определяется как сумма всех этих слагающих. Поскольку все они будут содержать в виде множителя член q^2/r и отличаться друг от друга лишь численным коэффициентом и знаком, суммирование должно привести к формуле вида

$$U_1 = -\alpha_M \frac{q^2}{r},$$

где α_M – некоторый численный коэффициент. Этот коэффициент (так называемый коэффициент Маделунга) для кубической решётки типа NaCl равен 1,74. Таким образом, для выбранного нами случая первая слагающая взаимной потенциальной энергии иона со всем его окружением может быть положена равной

$$U_1 = -1,74 \frac{q^2}{r}. \quad (8.29)$$

Для выражения потенциальной энергии, связанной со взаимодействием электронных оболочек, пользуются степенной или экспоненциальной функцией спада. При этом в первом приближении достаточно учитывать лишь взаимодействие оболочки данного иона с ближайшими 6-ю соседними ионами, так как для более удалённых ионов сила взаимодействия между оболочками, быстро убывающая с расстоянием, очевидно, может быть положена равной 0. Таким образом, эта слагающая потенциальной энергии может быть положена равной

$$U_2 = \frac{6b}{r^n}, \quad (8.30)$$

где b – константа, характеризующая взаимодействие электронных оболочек изолированной пары ионов, а знак «+» указывает на то, что соответствующие силы взаимодействия являются силами отталкивания;

n обычно значительно больше единицы. Складывая (8.29) и (8.30), мы получаем полную взаимную потенциальную энергию U иона и окружающей решётки без учёта энергии слабых сил (например, ван-дер-ваальсовых):

$$U_1 = -1,74 \frac{q^2}{r} + \frac{6b}{r^n}. \quad (8.31)$$

Эта энергия является функцией расстояния между ионами. В равновесном состоянии при отсутствии внешних сил потенциальная энергия иона должна быть минимальной, т.е. должно выполняться условие

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = 0.$$

Воспользуемся этим условием для того, чтобы определить константу b . Дифференцируя (8.31) по r и приравнявая производную нулю, получаем:

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = \frac{\alpha_M q^2}{r_0^2} - \frac{6nb}{r_0^{n+1}} = 0$$

и

$$b = \frac{\alpha_M r_0^{n-1} q^2}{6n}.$$

Подставляем полученное выражение для b в (8.31) и находим следующее выражение для потенциальной энергии:

$$U_1 = -1,74 \frac{n-1}{n} \frac{q^2}{r_0}, \quad (8.32)$$

где r_0 – равновесное расстояние между ионами, т.е. параметр решётки.

Энергия кристалла в целом может быть получена, если помножить (8.32) на половину общего числа ионов, заключающихся в кристалле. Половинное значение приходится брать потому, что выражение (8.32) определяет взаимную потенциальную энергию данного иона с окружающими; если просуммировать выражение (8.32) для всех ионов,

то энергия каждого иона будет учтена дважды: как исходный и как связанный с ним. Полученное выражение окажется поэтому равным удвоенному значению энергии. Энергия единицы объёма кристалла должна быть поэтому положена равной

$$U_0 = -0,87 \frac{n-1}{n} N \frac{q^2}{r_0}, \quad (8.33)$$

где N – число ионов в единице объёма. Работа, численно равная этой энергии, должна быть затрачена для того, чтобы разнести все те ионы, из которых построен кристалл, на бесконечные расстояния друг от друга. Очевидно, что на каждую пару разноимённых ионов, содержащихся в кристалле, приходится энергия $2U_0/N$, т.е.

$$U_0 = -1,74 \frac{n-1}{n} \frac{q^2}{r_0}.$$

Таким образом, выражение (8.32) можно трактовать как энергию пары ионов, «молекулы», в кристалле.

Число ионов, содержащихся в единице объёма кристалла, можно положить равным числу элементарных кубов, содержащихся в этом объёме, которое, в свою очередь, равно $1/r_0^3$. Заменяя в формуле (8.32) N на $1/r_0^3$, мы получаем для энергии следующее выражение:

$$U_0 = -0,87 \frac{n-1}{n} \frac{q^2}{r_0^4}. \quad (8.34)$$

Коэффициент n может быть определён, исходя из анализа механических свойств кристаллов. На самом деле, если подвергнуть кристалл механической деформации, например, всестороннему сжатию, то появятся силы, противодействующие сжатию и стремящиеся вернуть кристалл после удаления внешней силы к первоначальному объёму. Величина этих сил может быть вычислена, исходя из известной энергии решётки. Соответствующие коэффициенты упругости оказываются функциями коэффициента n , зарядов ионов и параметров решётки. Так как эти две последние величины нам хорошо известны, то можно, приравнивая вычисленный и измеренный коэффициент всестороннего сжатия,

определить и n . Для случая каменной соли n , согласно определениям разных авторов, оказывается равным от 7,8 до 11,3. Для других щёлочно-галоидных кристаллов n лежит в пределах от 3,96 до 19,7.

Поскольку n заметно больше единицы, дробь $(n-1)/n$ может быть приближённо положена равной 1. Но тогда формулы (8.29) и (8.32) оказываются практически совпадающими. Мы видим, таким образом, что энергия иона и, соответственно, всего кристалла в основном зависит от энергии кулоновского взаимодействия ионов; взаимодействие же электронных оболочек на величину энергии почти не влияет.

8.7. Поляризация кристаллов с высокой диэлектрической проницаемостью

За последние годы большое значение приобрели вещества с высокой диэлектрической проницаемостью. Применение таких веществ в технике непрерывно расширяется. А потому весьма важной оказывается задача исследования причин высокой диэлектрической проницаемости этих веществ, изучения их диэлектрических свойств в зависимости от состава и структуры и, наконец, создание новых диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью.

Большинство ионных кристаллов имеет диэлектрическую проницаемость, лежащую в пределах 5–13, и квадрат показателя преломления 1,6–3,5. Это относится к щёлочно-галоидным кристаллам, кристаллическим окислам щёлочно-земельных металлов, сульфидам, селенидам и т.п.

Исключение составляют, во-первых, полупроводники (например, серебряно- и медно-галогенные кристаллы), имеющие повышенный показатель преломления ($\epsilon_0 = v^2 = 3,5 - 4,5$), и, во-вторых, сравнительно небольшая группа кристаллов, которые наряду с повышенным показателем преломления ($\epsilon_0 = v^2 = 3,5 - 7,3$) имеют повышенную и весьма большую диэлектрическую проницаемость при всех электротехнических частотах (от 20 до 173), но в то же время не являются сегнетоэлектриками. Ионный характер решёток этих кристаллов в сочетании со сравнительно малой зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры заставляет думать, что основными видами поляризации этих кристаллов являются смещение электронных оболочек ионов и смещение самих ионов. К этой группе относятся кристаллы типа рутила (TiO_2) и кристаллы типа перовскита (CaTiO_3). Исследования диэлектрической проницаемости титанатов металлов второй группы системы Менделеева, которые образуют кристаллы типа ильменит или перовскит, привели к следующим результатам:

а) все титанаты структуры перовскит имеют большую диэлектрическую проницаемость, чем титанаты структуры ильменит;

б) с увеличением атомного номера щелочного металла в данной подгруппе (перовскит или ильменит) диэлектрическая проницаемость растёт;

в) было впервые обнаружено, что титанат бария имеет исключительно высокую диэлектрическую проницаемость (свыше 1000), а также ряд других замечательных свойств.

Дальнейшее исследование титаната бария показало, что он должен быть отнесён к новому виду сегнетоэлектриков. Сюда относится также сегнетоэлектрик – метатитанат бария, который при температурах выше точки Кюри не обладает сегнетоэлектрическими свойствами, но имеет всё же высокую диэлектрическую проницаемость. Кристаллическая решётка титаната бария выше точки Кюри имеет структуру типа перовскита.

Чтобы выяснить причины высокой диэлектрической проницаемости рутила и перовскита необходимо, прежде всего, попытаться хотя бы в первом приближении учесть внутреннее поле в этих кристаллах.

Учёт внутреннего поля в первом приближении можно провести, следуя методу Лорентца, по которому все молекулы (или ионы) диэлектрика, кроме рассматриваемой, разбиваются на две части воображаемой сферой, в центре которой находится рассматриваемая молекула (или ион). При этом действующее поле в диэлектрике (т.е. поле, действующее на каждый ион) может быть представлено в виде следующей суммы:

$$E = E_{\text{ср}} + \frac{4\pi P}{3} + E_{\text{доб}},$$

где $E_{\text{ср}}$ – среднее макроскопическое поле, P – электрический момент единицы объёма (поляризация) и $E_{\text{доб}}$ – добавочное внутреннее поле, обусловленное действием ионов, находящихся внутри сферы Лоренца.

В таких сравнительно сложных кристаллах, как рутил и перовскит, добавочное внутреннее поле может иметь заметное значение. Если считать, что электронные оболочки ионов в решётке рутила и перовскита имеют сферическую форму, то кристаллическую решётку, находящуюся в электрическом поле, можно считать построенной из точечных зарядов, каждому из которых следует приписать ещё наведённый электрический момент. Такое приближение, по существу вытекающее из модели Борна, является схематическим. Однако более детальной картины в настоящее время еще не найдено. С другой стороны, совершенно очевидно,

что приблизительный расчёт внутреннего поля в кристаллах типа рутила и перовскита – это первое, что нужно сделать, идя по пути выяснения причин их высокой диэлектрической проницаемости.

Вопросы для самопроверки

1. Какие вещества называются диэлектриками?
2. Что такое диполь? Как определяется электрический момент диполя?
3. Какая физическая величина служит количественной мерой электрической поляризации диэлектрика?
4. Что общего и в чем различие поляризации диэлектриков с неполярными и с полярными молекулами?
5. Какие механизмы поляризации кристаллов Вы знаете?
6. Какими параметрами характеризуется поляризация атомов и молекул смещением электронной оболочки?
7. Что представляет собой ионная поляризация? В каких кристаллах она является основным механизмом поляризации?
8. Что представляет собой поляризация упруго связанных полярных молекул? В каких кристаллах она является основным механизмом поляризации?
9. Опишите основные черты тепловой ионной поляризации.
10. Как должна выглядеть молекула, находящаяся в узле решетки и обладающая двухъямным потенциалом?
11. Почему поляризуемость молекулы с двухъямным потенциалом зависит от напряженности внешнего электрического поля?
12. Почему диэлектрик ослабляет внешнее электрическое поле?
13. По какой причине на поверхностях кристалла, помещенного в электрическое поле, возникают связанные заряды?
14. Опишите особенности поляризации сегнетоэлектрических кристаллов.
15. Что называется диэлектрической проницаемостью среды?
16. Какая связь существует между диэлектрическими восприимчивостью вещества и проницаемостью среды?
17. Как связаны между собой величины напряженности внешнего поля, действующего на кристалл, и внутреннего поля в кристалле?
18. Опишите структуру кристалла NaCl и перечислите основные взаимодействия, определяющие стабильность этой структуры.
19. Найдите значение постоянной Моделунга для кристалла типа NaCl.

ГЛАВА 9. МАГНЕТИЗМ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

9.1. Основные определения

Любое тело, помещенное во внешнее магнитное поле H , намагничивается, т.е. приобретает собственный магнитный момент, равный сумме проекций на направление H магнитных моментов атомов этого тела. Суммарный магнитный момент единицы объема тела называется интенсивностью намагничивания, или намагниченностью I :

$$I = \frac{\sum p_i}{V}, \quad (9.1)$$

где p_i – магнитный момент i -го атома. В изотропных телах I есть вектор, параллельный или антипараллельный вектору H . Величина намагниченности пропорциональна внешнему полю:

$$I = \chi H. \quad (9.2)$$

Безразмерный коэффициент пропорциональности χ называется объемной магнитной восприимчивостью. В изотропных телах магнитная восприимчивость является скалярной величиной, а в анизотропных – тензорной. Поэтому в анизотропных средах направление вектора намагниченности может не совпадать с направлением внешнего поля. Магнитная восприимчивость единицы массы называется удельной восприимчивостью $\chi_{уд}$:

$$\chi_{уд} = \frac{\chi}{\rho},$$

а магнитная восприимчивость, отнесенная к грамм-атому, – атомной восприимчивостью χ_a :

$$\chi_a = \chi_{уд} \cdot A = \frac{\chi \cdot A}{\rho}, \quad (9.3)$$

где A – атомная масса; ρ – плотность вещества.

Намагниченность I выражает интенсивность поля, создаваемого магнитными моментами атомов; она складывается векторно с индукцией внешнего магнитного поля $B = \mu_0 H$ и определяет индукцию магнитного поля B внутри тела:

$$B = \mu_0 (H + I). \quad (9.4)$$

Для изотропных тел векторную сумму можно заменить алгебраической:

$$B = \mu_0 (H + I),$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная проницаемость вакуума.

В системе СИ намагниченность I и напряженность поля H измеряют в А/м, а индукцию B – в теслах ($1 \text{ Тл} = 1 \text{ В} \cdot \text{с/м}^2$). Выражение (9.4) можно преобразовать:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 \chi H = (1 + \chi) \mu_0 H = \mu_0 \mu H. \quad (9.5)$$

В этом выражении $\mu = 1 + \chi$ – относительная магнитная проницаемость вещества.

Магнитная восприимчивость устанавливает связь между внешним магнитным полем и магнитным полем, создаваемым атомами тела. Магнитная восприимчивость может быть как положительной, так и отрицательной, так как вектор I либо параллелен, либо антипараллелен вектору H .

Все вещества по их магнетизму можно разбить на два больших класса: магнитно-неупорядоченные и магнитно-упорядоченные. К первому классу относятся диамагнетики и парамагнетики. Ко второму – ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики.

Элементарные магнитные моменты магнетиков первого класса хаотично расположены в пространстве, в магнетиках второго класса моменты расположены упорядоченно.

В магнитно-упорядоченных твердых телах локализованные в узлах решетки элементарные магнитные моменты располагаются упорядоченно за счет обменного взаимодействия между электронами.

Если локальные моменты имеют одинаковую величину и одно и то же направление, то мы имеем дело с явлением ферромагнетизма. В антиферромагнетиках равные по величине моменты направлены противоположно и компенсируют друг друга. В ферримагнетиках

параллельные противоположно направленные моменты имеют разную величину. Поскольку в них соседние магнитные моменты не компенсируют друг друга, то ферримагнетики так же, как и ферромагнетики, являются спонтанно намагничивающимися, т.е. обладают макроскопической объемной намагниченностью даже при отсутствии внешнего магнитного поля.

Магнитная восприимчивость диамагнетиков и парамагнетиков очень мала (порядка 10^{-5} – 10^{-7}) и является величиной постоянной: в обычных условиях она не зависит от величины приложенного поля. Для парамагнитных веществ χ является величиной положительной, а для диамагнитных – отрицательной.

В большинстве случаев абсолютные значения магнитной восприимчивости парамагнетиков выше, чем диамагнетиков. При помещении в неоднородное магнитное поле диамагнетик выталкивается, а парамагнетик втягивается в область высокой напряженности поля (вследствие антипараллельности векторов I и H в первом случае и их параллельности во втором). На этом принципе основана методика определения величины магнитной восприимчивости этих магнетиков.

Магнитная восприимчивость магнитно-упорядоченных магнетиков (ферро- и ферримагнетиков) может достигать величины порядка 10^5 . При достижении некоторой критической температуры магнитный порядок в таких магнетиках исчезает. В ферро- и ферримагнетиках эта температура называется температурой Кюри, а в антиферромагнетиках – температурой Нееля. В отличие от магнитно-неупорядоченных магнетиков магнитная восприимчивость упорядоченных магнетиков зависит от величины приложенного поля.

В соответствии с вышесказанным диа- и парамагнитные вещества принято называть слабомагнитными, а ферро- и ферримагнитные – сильномагнитными.

9.2. Магнитные свойства свободных атомов

Как было сказано выше, любое вещество, помещенное во внешнее магнитное поле, намагничивается. Объяснение физической сущности этого явления основано на представлении об атомном строении вещества и внутреннем строении атомов.

Рассмотрим вначале магнитные свойства свободных, изолированных друг от друга атомов. Такой случай реализуется, например, в идеальных газах. Известно, что в центре атомов расположено положительно заряженное ядро из нейтронов и протонов, а вокруг ядра (согласно квазиклассической планетарной модели) по замкнутым орбитам движутся электроны.

Вначале рассмотрим проблему с квазиклассической точки зрения.

В таком рассмотрении вращающийся по орбите электрон эквивалентен замкнутому контуру с током, имеющему магнитный момент M , равный произведению силы тока i на площадь контура s :

$$M = i \cdot s.$$

Ток i , создаваемый электроном с зарядом e , движущимся по круговой орбите радиусом r с частотой ν , равен $i = e\nu = e\omega_0/2\pi$. Поэтому орбитальный магнитный момент электрона массой m равен:

$$M = \frac{e\omega_0}{2\pi} \cdot \pi r^2 = \frac{e}{2m} m r^2 \omega_0.$$

Здесь выделена величина $l_{\text{мех}} = m r^2 \omega_0$, которая представляет механический момент электрона при его движении по орбите. Можно записать:

$$M = \frac{e}{2m} \cdot l_{\text{мех}},$$

поскольку заряд электрона отрицателен и ток течет в сторону, противоположную направлению вращения.

Отношение модулей механического и магнитного моментов называется гиромагнитным отношением; для орбитального движения электрона оно равно

$$\gamma = \frac{|l_{\text{мех}}|}{|M|} = \frac{e}{2m}.$$

Вследствие квантования $l_{\text{мех}}$ его наименьшее значение (квант) определяется равенством $h/2\pi = \hbar$, а квант магнитного момента или магнетон Бора,

$$M_B = \frac{e}{2m} \cdot \hbar = 9,247 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2. \quad (9.6)$$

Таким образом, орбитальное движение электрона приводит к появлению орбитального магнитного момента.

Кроме орбитального, электрон обладает собственным или спиновым магнитным моментом

$$M_S = \frac{e}{2m} \cdot \hbar, \quad (9.7)$$

который численно равен магнетону Бора. Необходимо отметить, что спиновое гироманнитное отношение в два раза больше, чем орбитальное, так как спиновый механический момент равен $\hbar/2$.

Собственные магнитные моменты есть и у других частиц, из которых состоит атом, – протонов и нейтронов, но масса каждой из них в 1836 раз больше массы электрона, поэтому их магнитные моменты во столько же раз меньше магнетона Бора (ядерный магнетон $M_N = 5,051 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2$).

Согласно квантовой механике, модули механического $l_{\text{мех}}$ и магнитного $M_{\text{маг}}$ моментов электронных орбит атомов зависят от орбитального квантового числа l :

$$l_{\text{мех}} = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar,$$

$$M_{\text{маг}} = \frac{e}{2m} \cdot \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar,$$

где $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$, n – главное квантовое число. Таким образом, в состояниях с $l = 0$, т.е. в s -состояниях, орбитальные механический и магнитный моменты равны нулю, и только в состояниях p, d, f они отличны от нуля.

Аналогично для спина модули механического и магнитного моментов равны:

$$s = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} \cdot \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \hbar;$$

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)} \cdot M_B = \sqrt{3} \cdot M_B,$$

так как для электрона в атоме спиновое квантовое число $s = 1/2$.

Для нахождения полного механического и магнитного моментов многоэлектронного атома необходимо найти сумму орбитальных и спиновых моментов всех его электронов. Вначале определяют суммарные моменты отдельных оболочек – орбитальные ($L_{\text{мех}}, L_{\text{маг}}$)

и спиновые ($S_{\text{мех}}, S_{\text{маг}}$). Этим полным моментам отвечают свои суммарные орбитальные и спиновые квантовые числа L и S , которые связаны с соответствующими квантовыми числами отдельных электронов. Модули векторов механического орбитального момента L и магнитного орбитального момента M определяются по формулам, подобным формулам для одного электрона:

$$|L| = \sqrt{L(L+1)} \cdot \hbar; \quad |M_L| = \sqrt{L(L+1)} \cdot M_B;$$

$$|S| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar; \quad |\mu_s| = 2\sqrt{s(s+1)} \cdot M_B.$$

Полный момент количества движения J оболочки многоэлектронного атома является векторной суммой суммарных орбитального L и спинового S моментов: $J = L + S$, а его модуль определяется полным угловым квантовым числом J :

$$|J| = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar,$$

где $J = S + L, S + L - 1, \dots, S - L + 1, S - L$. Такой порядок суммирования моментов, когда сначала формируются результирующие орбитальный L и спиновый S моменты, а затем они складываются в полный угловой момент J , носит название LS -связи, или связи по Рассел – Саундерсу.

Во внешнем магнитном поле полный магнитный момент атома может иметь $2J + 1$ возможных проекций. В качестве полного магнитного момента атома часто приводят максимальное положительное значение его проекции на направление магнитного поля:

$$J g_J M_B,$$

где

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

называется фактором Ланде для многоэлектронного атома.

Для объяснения магнитных свойств атомов различных элементов существенным является знание правил заполнения их электронных оболочек по мере увеличения атомных номеров. Эти правила были установлены немецким физиком Хундом из анализа атомных спектров элементов; они позволяют объяснить, какая комбинация суммарного орбитального и спинового моментов многоэлектронного атома имеет

минимальную энергию, т.е. будет реализована в первую очередь. Правило Хунда (*первое*) гласит, что наименьшей энергией обладает уровень с наибольшим (при заданной электронной конфигурации) значением суммарного спинового момента и наибольшим суммарным орбитальным моментом L (для спинов это означает преимущественность параллельной ориентации). Согласно правилу Хунда, у атомов переходных и редкоземельных элементов недостроенные d - или f -оболочки обладают всегда некомпенсированными (не равными нулю) спиновыми и орбитальными магнитными моментами. В атомах нормальных (не переходных) элементов магнитно активны только недостроенные валентные оболочки (если они есть), а все внутренние оболочки полностью достроены и поэтому имеют нулевой результирующий магнитный момент. Отметим, что не равным нулю моментом обладает атом кислорода, у которого четное число электронов, но спиновые моменты двух из них параллельны.

Таким образом, магнитные свойства изолированных атомов зависят только от строения их электронных оболочек. Существуют атомы, как с нулевым, так и с отличным от нуля суммарным магнитным моментом.

При воздействии на свободный атом внешнего магнитного поля проявляются два эффекта – поляризационный и ориентационный. Поляризационный эффект состоит в возникновении у атома магнитного момента, направленного против вызвавшего его внешнего поля; этот эффект и соответствует диамагнетизму атомов. Диамагнетизм – это универсальный магнитный эффект, присущий всем атомам без исключения.

Ориентационный эффект действия внешнего магнитного поля проявляется только в том случае, если атом имеет ненулевой собственный магнитный момент. В этом случае магнитный момент атома устанавливается параллельно внешнему магнитному полю; этот ориентационный эффект намагничивания называется парамагнетизмом.

9.3. Физическая природа диамагнетизма

Независимо от того, равен ли нулю или нет результирующий магнитный момент изолированного атома, при помещении атома во внешнее магнитное поле у него возникает магнитный момент, направленный против поля B_0 , т.е. диамагнитный момент. Согласно квазиклассической модели атома, электроны движутся по замкнутым орбитам, каждая из которых может быть представлена как виток с током. Из теории электромагнетизма в соответствии с законом Ленца следует, что при изменении магнитного потока через контур с током

(т.е. при помещении атома во внешнее магнитное поле B_0) в контуре возникает ЭДС индукции и индуцированный магнитный момент, направленный против B_0 . Таким образом, очевидно, что диамагнетизм присущ всем веществам без исключения, однако диамагнитные свойства оказываются более слабыми, чем другие магнитные эффекты – пара- или ферромагнитные. В чистом виде диамагнетизм наблюдается в веществах, атомы или молекулы которых имеют нулевой собственный магнитный момент в отсутствие внешнего поля, – таковыми являются, например, благородные газы.

Для количественного описания диамагнетизма рассмотрим электрон, вращающийся по круговой орбите радиусом r , плоскость которой перпендикулярна внешнему магнитному полю B_0 (рис. 9.1, *a*).

Частота вращения при отсутствии поля определяется из равенства центростремительной силы и силы кулоновского притяжения:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2}.$$

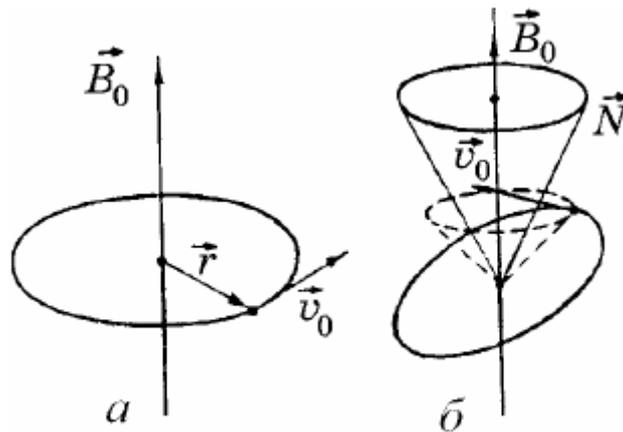


Рис. 9.1. Образование дополнительного магнитного момента: *a* – при внешнем поле, перпендикулярном плоскости орбиты электрона; *б* – при внешнем поле, не перпендикулярном плоскости орбиты

Угловая частота вращения равна

$$\omega_0 = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{e^2}{m^2 r^3} \right)^{1/2}.$$

Во внешнем поле B_0 на электрон дополнительно действует сила Лоренца $F = e[v \times B_0]$, которая направлена по радиусу орбиты к ее центру или от центра в зависимости от направления поля B_0 .

Уравнение движения запишется в виде

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \pm veB_0,$$

а новая частота вращения $\omega = v/r$ может быть найдена из выражения

$$\frac{m\omega^2}{r} = \frac{m\omega_0^2}{r} \pm \frac{e\omega B_0}{r}$$

или

$$\omega^2 = \omega_0^2 \pm veB_0.$$

Учитывая, что

$$\omega + \omega_0 \cong 2\omega,$$

Получим

$$(\omega - \omega_0)2\omega = \pm \frac{e\omega B_0}{m}$$

и

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{eB_0}{2m} = \omega_0 \pm \omega_L, \quad (9.8)$$

где $\omega_L = eB_0/2m$ – частота Лармора.

Из (9.8) следует, что все электроны, независимо от направления их вращения, изменяют в магнитном поле частоту вращения на величину ω_L . Следовательно, преобразуются их орбитальный магнитный момент, причем направление добавочного момента, связанного с изменением частоты, противоположно направлению вектора B_0 .

Если магнитное поле не перпендикулярно плоскости орбиты, то под действием поля орбита прецессирует (рис. 9.1, б). Нормаль к плоскости орбиты описывает коническую поверхность вокруг B_0 , двигаясь с той же ларморовой частотой ω_L . Видно, что в результате прецессии орбиты электрон совершает дополнительное круговое движение, что вызывает появление дополнительного магнитного момента

$$\Delta M = -\frac{e^2 S}{4\pi m} \cdot B_0.$$

Магнитный момент многоэлектронного атома равен сумме моментов отдельных электронных орбит. Если атом содержит z электронов, причем $\langle \rho^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния электронов от оси, проходящей через ядро параллельно полю, то

$$\Delta M_a = z\Delta M = -\frac{ze^2 \pi \langle \rho^2 \rangle}{4\pi m} \cdot B_0 = -\frac{ze^2 \langle \rho^2 \rangle}{4m} \cdot B_0.$$

Найдем связь между средним значением квадрата расстояния электронов $\langle \rho^2 \rangle$ и средним значением квадрата радиуса электронных орбит $\langle r^2 \rangle$ в случае сферически симметричного атома. Введем ортогональную систему координат, ось z совпадает с направлением внешнего поля B_0 (рис. 9.2).

Если r_i – радиус орбиты и ρ_i – расстояние до оси z , то

$$\begin{aligned} \langle \rho^2 \rangle &= \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle; \\ \langle r^2 \rangle &= \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle; \\ \langle x^2 \rangle &= \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle. \end{aligned}$$

Поэтому

$$\langle \rho^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle.$$

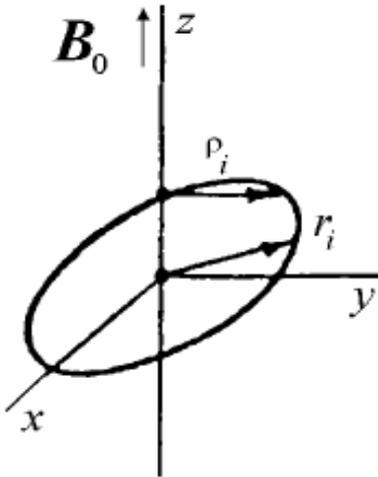


Рис. 9.2. Связь между средними значениями квадрата расстояния электронов от оси z и квадрата радиуса орбиты

Таким образом, дополнительный магнитный момент сферически симметричного атома равен

$$\Delta M_a = \frac{2}{3} \frac{ze^2 \langle r^2 \rangle}{4m} \cdot B_0.$$

Учитывая, что намагниченность $I = n \cdot \Delta M_a$, где n – число атомов в единице объема, получим окончательное выражение для объемной диамагнитной восприимчивости:

$$\chi = \frac{I}{H} = n \Delta M_a \cdot \frac{\mu_0}{B_0} = -\frac{\mu_0 n z e^2 \langle r^2 \rangle}{6m}.$$

Из полученного выражения следует, что диамагнитная восприимчивость не зависит от температуры и прямо пропорциональна порядковому номеру элемента z .

Атомная диамагнитная восприимчивость связана с объемной восприимчивостью соотношением $\chi_a = \chi \cdot V$, где V – атомный (молярный) объем. Нетрудно оценить, что атомная диамагнитная восприимчивость имеет величину порядка $\chi_a \approx -4\pi \cdot (2,8z \cdot 10^{-9})$.

9.4. Физическая природа парамагнетизма

Парамагнетизм веществ есть проявление ориентационного воздействия внешнего магнитного поля в случае ненулевых собственных магнитных моментов атомов (или молекул) этого вещества.

Ориентационное взаимодействие магнитных моментов атомов μ_a и μ'_a должно было бы существовать даже при отсутствии внешнего магнитного поля, однако энергия взаимодействия двух магнитных моментов, каждый из которых по порядку величины равен магнетону Бора, составляет

$$E_{\text{маг}} = \frac{\mu_0 \mu_a \mu'_a}{r^3} \approx \frac{4\pi 10^{-7} \cdot (9,24 \cdot 10^{-24})^2}{(10^{-10})^3} \approx 10^{-23} \text{ Дж.}$$

Это значение существенно меньше, чем энергия теплового движения ($kT \approx 10^{-21}$ Дж). Поэтому при отсутствии внешнего поля тепловое движение нарушает ориентацию магнитных моментов, и намагниченности нет.

Классическая теория парамагнетизма была предложена П. Ланжевеном, затем ее обобщили с учетом квантовых представлений. Пусть каждый атом обладает магнитным моментом μ_a . При отсутствии магнитного поля эти моменты ориентированы хаотически, так как взаимной ориентации препятствует тепловое движение атомов. При наложении внешнего магнитного поля, тем не менее, происходит ориентация магнитных моментов параллельно B_0 . Устанавливается динамическое равновесие между ориентирующим действием магнитного поля и разориентирующим действием теплового движения, в результате тело характеризуется определенной намагниченностью. Для ее вычисления необходимо просуммировать проекции μ_H магнитных моментов атомов μ_a на направление поля B_0 . При этом следует учитывать дискретность возможных значений μ_H из-за условия квантования:

$$\mu_H = g M_B M_a,$$

где g – множитель Ланде (равен 2 при спиновом магнетизме и 1 при орбитальном магнетизме); M_B – магнетон Бора; M_a – магнитное квантовое число, которое может принимать целочисленные значения от $-J_a$ до $+J_a$ (J_a – внутреннее квантовое число).

Энергия взаимодействия магнитного момента атома с полем равна $U = \mu_H B_0$. Согласно закону Больцмана, вероятность распределения магнитных моментов по различным направлениям относительно направления магнитного поля равна

$$P = C \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = C \cdot \exp\left(\frac{\mu_H B_0}{kT}\right).$$

Среднюю величину проекции магнитного момента атома $\langle \mu_H \rangle$ вычисляют по правилам статистики:

$$\langle \mu_H \rangle = \frac{\sum \mu_H \cdot \exp\left(\frac{\mu_H B_0}{kT}\right)}{\sum \exp\left(\frac{\mu_H B_0}{kT}\right)}.$$

Суммирование ведется по всем возможным $(2 J_a + 1)$ дискретным значениям μ_H . Расчет по этой формуле дает следующий результат:

$$\langle \mu_H \rangle = gJ_a M_B B_J(\beta), \quad (9.9)$$

где

$$B_J(\beta) = \left(\frac{2J_a + 1}{2J_a} \right) \cdot \operatorname{cth} \left(\frac{2J_a + 1}{2J_a} \right) \cdot \beta - \frac{1}{2J_a} \cdot \operatorname{cth} \left(\frac{\beta}{2J_a} \right);$$

$$\beta = \frac{gJ_a M_B B_0}{kT}.$$

Функция $B_J(\beta)$ называется обобщенной функцией Ланжевена или функцией Бриллюэна.

Зная $\langle \mu_H \rangle$, нетрудно найти намагниченность для вещества, у которого число атомов в единице объема равно n :

$$I = n \langle \mu_H \rangle = n \cdot gJ_a M_B B_J(\beta). \quad (9.10)$$

При $J_a \rightarrow \infty$, соответствующего отсутствию квантования проекции магнитного момента атома, получаем:

$$\operatorname{cth} \left(\frac{\beta}{2J_a} \right) \approx \frac{2J_a}{\beta};$$

$$\frac{1}{2J_a} \cdot \operatorname{cth} \left(\frac{\beta}{2J_a} \right) \rightarrow \frac{1}{\beta};$$

$$B_\infty(\beta) \rightarrow \operatorname{cth}(\beta) - \frac{1}{\beta} = L(\beta).$$

В этом случае выражение (9.10) переходит в классическую формулу Ланжевена

$$I = n \mu_a L(\beta), \quad (9.11)$$

где:

$$L(\beta) = \operatorname{cth}(\beta) - \frac{1}{\beta}; \quad \beta = \frac{\mu_a B_0}{kT}.$$

При больших полях и низких температурах ($\beta \rightarrow \infty$) функция Ланжевена $L(\beta) \rightarrow 1$ и намагниченность выходят на насыщение $I = n \cdot \mu_a$ (рис. 9.3), так как силы магнитного упорядочения преобладают над силами теплового разупорядочения.

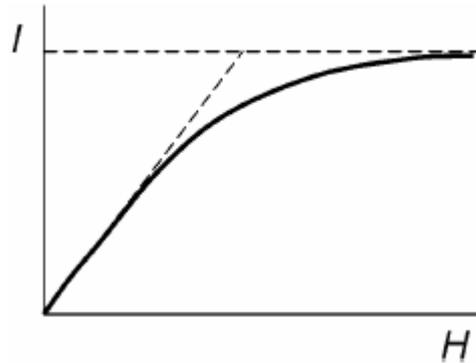


Рис. 9.3. Зависимость намагниченности парамагнетика от величины внешнего магнитного поля

С учетом того, что

$$\text{cth}(\beta) = \frac{1}{\beta} + \frac{\beta}{3} - \frac{\beta^3}{45} + \dots,$$

при $\beta \ll 1$ (т.е. при $\mu_a B_0 \ll kT$) в формуле (9.11) можно ограничиться первыми двумя членами ряда. Тогда можно считать, что $L(\beta) = \beta/3$. Окончательно классическое выражение для намагниченности парамагнетика можно записать в виде:

$$I = n\mu_a L(\beta) = n\mu_a \frac{\mu_a B_0}{3kT} = \frac{n\mu_0 \mu_a^2}{3kT} H.$$

Отсюда находим, что парамагнитная восприимчивость:

$$\chi = \frac{I}{H} = \frac{n\mu_0 \mu_a^2}{3kT}. \quad (9.12)$$

Таким образом, в слабых полях и при не очень низких температурах (т.е. когда в $\beta = \mu B_0 / kT \ll 1$) магнитная восприимчивость обратно пропорциональна температуре. При больших полях и низких температурах намагниченность выходит на насыщение, а восприимчивость стремится к нулю. Это является результатом того, что силы магнитного упорядочения преобладают над силами теплового разупорядочения.

Зависимость $\chi \sim 1/T$ в определенной области температуры и поля хорошо согласуется с опытом (закон Кюри). Этот закон справедлив

для паров металлов и солей. Однако для твердых парамагнитных металлов закон Кюри не выполняется. Не выполняется он и для ферромагнитных материалов выше ферромагнитной точки Кюри, θ_K , когда ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние. Для получения согласия теории с измеренными величинами Вейсс ввел предположение, что в результате взаимодействия атомных (ионных) моментов создается дополнительное внутреннее поле. В этом случае температурная зависимость парамагнитной восприимчивости хорошо передается следующим соотношением, получившим название закона Кюри – Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (9.13)$$

где C – постоянная Кюри; θ – парамагнитная температура Кюри (в ферромагнетиках она несколько выше θ_K).

Ориентирующее действие внешнего магнитного поля сказывается на упорядочении не только собственных магнитных моментов атомов, но и на расположении спиновых магнитных моментов свободных электронов в металлах. Это было экспериментально обнаружено Дорфманом: оказалось, что магнитная восприимчивость диамагнитных металлов меньше (по абсолютной величине), чем магнитная восприимчивость ионизированных газов этих металлов. Например, для меди (в металлическом состоянии) $\chi_a = -5,4 \cdot 10^{-9}$ кг/кмоль, а для ионного газа $\chi_a = -18 \cdot 10^{-9}$ кг/кмоль.

Объяснение этому эффекту дал В. Паули. Им было показано, что свободные электроны в металле обладают парамагнетизмом и уменьшают абсолютное значение суммарной магнитной восприимчивости системы «диамагнитный ионный остов – парамагнитный электронный газ».

Рассмотрим магнитные свойства электронного газа в металле подробнее. Магнетизм коллективизированных электронов может быть рассчитан только на квантово-механической основе. Он является спиновым магнетизмом. Каждый спин имеет свой магнитный момент, равный магнетону Бора M_B , который при взаимодействии с полем обнаруживает парамагнитную восприимчивость. Согласно принципу запрета Паули, каждому состоянию с энергией E соответствуют два электрона с противоположно направленными спинами. На рис. 9.4 показано распределение Ферми – Дирака электронов с противоположно направленными спинами при отсутствии внешнего поля и при его наложении.

При наложении внешнего поля функции плотности состояний $N^+(E)$ для электронов со спинами вдоль поля и $N^-(E)$ против поля сместятся по отношению друг к другу, так как энергия электронов с параллельными полю спиновыми магнитными моментами уменьшается, а энергия электронов с антипараллельными полю спиновыми магнитными моментами – увеличивается. Количественно энергия каждого электрона изменится на величину, равную энергии взаимодействия спинового магнитного момента с полем: $E_0 = M_B B_0$. Смещенные уровни уже не соответствуют минимуму энергии системы, поэтому электроны из распределения $N^-(E)$ перейдут в распределение $N^+(E)$. Но тогда количество электронов с параллельной полю ориентацией спина будет больше, чем число электронов с антипараллельной ориентацией, следовательно, электронный газ приобретает парамагнитную намагниченность.

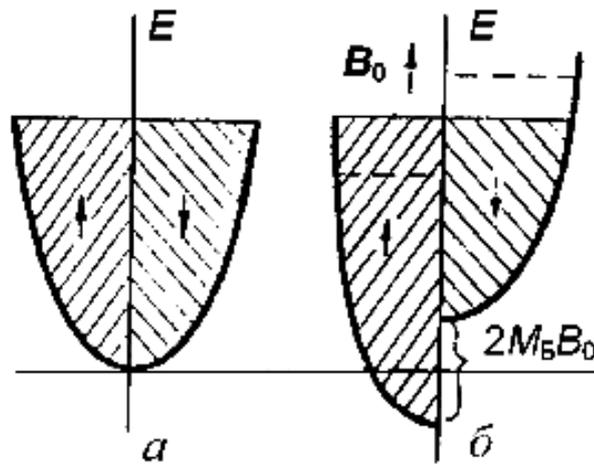


Рис. 9.4. Распределение свободных электронов с противоположно направленными спинами: *a* – при отсутствии внешнего поля; *б* – при наложении внешнего поля

Можно пренебречь изменением функции $N(E)$ на интервале $2M_B B_0$ (что правильно для полей напряженностью $B_0 \leq 1$ Тл, так как энергия $M_B B_0 \approx 9 \cdot 10^{-24}$ Дж много меньше энергии Ферми $E_F \approx 10^{-19} - 10^{-18}$ Дж). Тогда

$$N^+(E_F) \approx N^-(E_F) \approx N(E_F)/2,$$

так как

$$N(E_F) = N^+(E_F) + N^-(E_F).$$

Суммарный магнитный момент электронов в системе

$$M = \{N^+(E_F) - [-N^-(E_F)]\} \cdot M_B \cdot B_0 \cdot M_B = N(E_F) \cdot M_B^2 \cdot B_0.$$

Тогда парамагнитная восприимчивость электронного газа

$$\chi_e^{pm} = \frac{\mu M}{B_0} = \mu_0 N(E_F) \cdot M_B^2. \quad (9.14)$$

Эта положительная восприимчивость коллективизированных электронов получила название парамагнетизма Паули.

Учитывая то, что плотность состояний на сферической поверхности Ферми $N(E_F) = 3n_e / 2E_F$, получим окончательно для парамагнетизма Паули:

$$\chi_{el}^{pm} = \frac{3n_e \mu_0 M_B^2}{2E_F}, \quad (9.15)$$

где n_e – концентрация свободных электронов (их число в 1 м^3).

Наряду с парамагнетизмом Паули, в магнитном поле возникает индуцированный момент, направленный против поля, т.е. диамагнитная восприимчивость. Эта отрицательная составляющая магнитной восприимчивости коллективизированных электронов называется диамагнетизмом Ландау.

Диамагнетизм обусловлен искривлением в магнитном поле траекторий движения свободных электронов, превращением их в периодические кривые. Учет квантовых свойств электронов приводит к тому, что всякое периодическое движение квантуется. Расчеты, проведенные Л.Д. Ландау, показали, что магнитная восприимчивость, обусловленная диамагнетизмом свободных электронов, выражается соотношением

$$\chi_e^{dm} = -\frac{n_e \mu_0 M_B^2}{2E_F}. \quad (9.16)$$

Сравнение формул (9.15) и (9.16) показывает, что парамагнетизм свободных электронов в три раза больше его диамагнетизма. Таким образом, коллективизированные электроны в металлах обладают

парамагнитными свойствами и имеют восприимчивость

$$\chi_e = \chi_e^{pm} + \chi_e^{dm} = \frac{n_e \mu_0 M_B^2}{E_F}. \quad (9.17)$$

Так как магнитное поле в парамагнетиках ориентирует магнитные моменты атомов в одном направлении, а тепловое движение, наоборот, разрушает этот порядок, эти явления используют для получения сверхнизких температур, близких к абсолютному нулю. Для этого парамагнитное вещество (обычно соли металлов, которые являются сильными парамагнетиками) охлаждают жидким гелием при наличии магнитного поля, а затем медленно размагничивают. При этом магнитные ориентирующие силы исчезают, и начинается тепловое разупорядочение магнитных моментов атомов, требующее затрат тепловой энергии. В результате температура вещества понижается и может достичь значения 0,001 К.

9.5. Магнитная восприимчивость слабых магнетиков

Диамагнитной восприимчивостью должны обладать все тела, металлы и сплавы. В тех случаях, когда они фактически парамагнитны, происходит наложение двух эффектов (диа- и парамагнетизма), причем диамагнетизм перекрывается более сильным парамагнитным эффектом (за счет парамагнетизма атомов или ионов, обладающих магнитным моментом, или парамагнетизма свободных электронов).

Диамагнетизмом обладают:

1) инертные газы в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях, так как их атомы имеют полностью заполненные электронные оболочки и поэтому у них отсутствует магнитный момент;

2) газы, атомы и молекулы которых не имеют результирующего магнитного момента (например, O₂);

3) галоиды щелочных и щелочно-земельных металлов в жидком и кристаллическом состояниях, так как они представляют из себя ионные соединения, состоящие из катионов и анионов с заполненными электронными оболочками, т.е. с электронным строением, подобным инертным газам (например, NaCl, KI, MgCl₂);

4) некоторые непереходные металлы и металлоиды, в которых диамагнетизм ионного остова преобладает над парамагнетизмом коллективизированных электронов проводимости.

Есть две причины диамагнетизма металлов и металлоидов:

– большое число электронов в атомах и большие радиусы электронных орбит, увеличивающие абсолютное значение диамагнитной восприимчивости ионного остова (9.9);

– малая плотность состояний электронов на поверхности Ферми, уменьшающая парамагнетизм свободных электронов (9.14).

Величина парамагнитной восприимчивости электронного газа приблизительно такая же, как диамагнитная восприимчивость внутренних заполненных оболочек атомов. Поэтому суммарная магнитная восприимчивость непереходных металлов невелика (табл. 9.1). Наиболее сильными диамагнетиками являются тяжелые металлы: Au, Sb, Bi, Hg, Pb.

Таблица 9.1

Магнитная восприимчивость непереходных металлов
при комнатной температуре

Металл	Атомный номер	$\chi \cdot 10^6$	Металл	Атомный номер	$\chi \cdot 10^6$
Li	3	+ 2,4	Mg	12	+ 11,9
K	19	+ 8,5	Zn	30	– 15,6
Na	11	+ 5,6	Cd	48	– 19,1
Cu	29	– 9,5	Al	13	+ 21,0
Ag	47	– 26,4	In	49	– 10,1
Au	79	– 36,4	Pb	82	– 17,1
Be	4	– 23,0	Bi	83	– 163,3

Парамагнетиками являются вещества, в которых диамагнитный эффект подавляется парамагнетизмом атомов (ионов) или свободных электронов.

Парамагнитными свойствами обладают, в частности, следующие системы:

1) вещества, состоящие из атомов (или молекул) с ненулевым собственным магнитным моментом:

а) атомы и молекулы с нечетным числом электронов; в этом случае у них обязательно имеется нескомпенсированный спиновый магнитный момент (к ним относятся свободные атомы щелочных металлов, молекула NO, некоторые свободные органические радикалы);

б) свободные атомы или ионы, имеющие недостроенные внутренние *d*- или *f*-оболочки; нескомпенсированные спины одного или нескольких электронов этих оболочек придают магнитный момент всему атому (переходные и редкоземельные элементы);

- в) некоторые молекулы с четным числом электронов, например, O_2 , S_2 ;
 2) металлы, в которых парамагнетизм свободных электронов доминирует над диамагнетизмом ионных остовов, например K , Al ;
 3) дефекты кристаллической решетки с нечетным числом электронов (примером могут служить F -центры в щелочно-галогидных кристаллах, вакансии и дивакансии в кремнии и т.д.).

9.6. Явления магнитного упорядочения в твердых телах

Опыты Эйнштейна-Де-Гааза и Барнета показали, что ферромагнетизм обусловлен упорядоченным расположением спиновых магнитных моментов атомов с недостроенными внутренними оболочками.

Рассмотрим расщепление энергетических уровней на подуровни для внешних электронов переходных металлов, обладающих недостроенными внутренними оболочками. С точки зрения геометрии $(n - 1)d$ -уровни являются внутренними по отношению к ns -уровню валентных электронов, но на энергетической шкале $(n - 1)d$ -уровни расположены выше, чем ns -уровень. При сближении атомов переходных металлов до минимальных равновесных расстояний r_0 внутренние $(n - 1)d$ -уровни будут расщепляться слабее, чем внешние ns -уровни. Причем при расщеплении d - и s -уровней полосы подуровней перекрываются таким образом, что полоса $(n - 1)d$ располагается внутри ns -полосы (рис. 9.5).

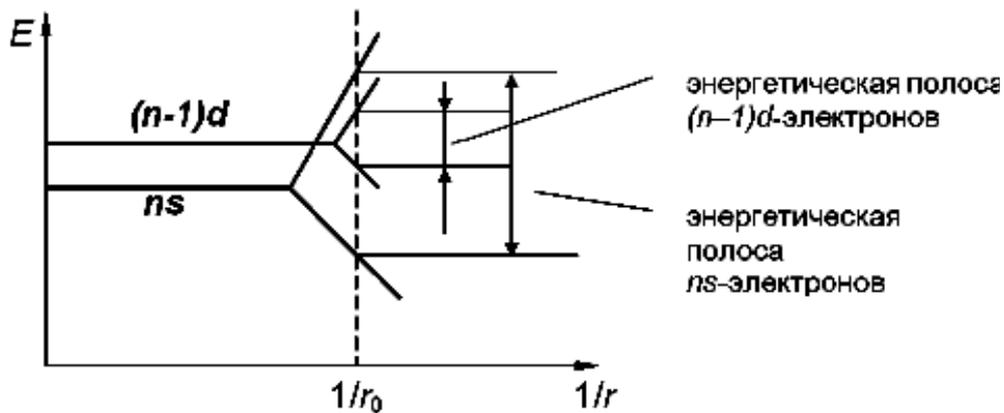


Рис. 9.5. Расщепление энергетических уровней в переходных металлах

В результате расщепления образуется относительно широкая энергетическая полоса ns с N подуровнями и относительно узкая $(n - 1)d$ -полоса электронов с $5N$ подуровнями (здесь N – число атомов в кристалле).

Так как в переходных металлах d -оболочки заполнены электронами не полностью, то в конденсированном состоянии происходит

перераспределение электронов между ns - и $(n - 1)d$ -полосами. В качестве примера рассмотрим никель. Электронная конфигурация изолированных атомов никеля: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$, т.е. у никеля в $3d$ -состоянии 8 электронов и в $4s$ -состоянии – 2 электрона (рис. 9.6).

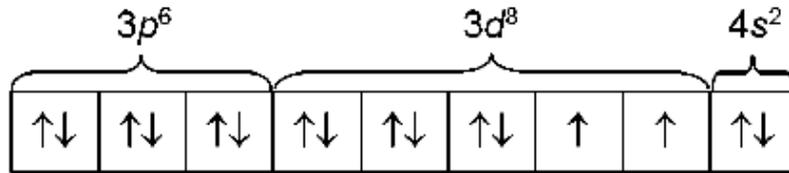


Рис. 9.6. Заполнение электронных оболочек в никеле

Если бы в кристаллическом никеле сохранялось бы это распределение электронов в расщепленных полосах (т.е. $4s$ -полоса была бы занята целиком, а полоса $3d$ – только на 0,8), то такое заполнение было бы энергетически невыгодно, так как в комбинированной энергетической полосе $4s3d$ оставались бы свободные $3d$ -подуровни с энергией меньшей, чем занятые $4s$ -уровни. Поэтому в кристаллическом никеле имеет место перераспределение электронов по подуровням. Часть $4s$ -электронов переходит на свободные $3d$ -подуровни, в результате чего у металлического никеля имеется не 8 электронов на атом в $3d$ -состоянии, а 9,4 электрона, и в соответствии с этим в $4s$ -состоянии – 0,6 электрона на атом.

Таким образом, нескомпенсированный спиновый магнитный момент электронов, находящихся на внутренней $3d$ -оболочке никеля, составляет $0,6M_B$ на атом. $4s$ -электроны являются в кристаллической решетке никеля коллективизированными и вклада в магнитный момент иона металла в решетке не дают. Нескомпенсированные спиновые магнитные моменты для атомов железа и кобальта составляют 2,22 и 1,7 M_B соответственно.

Из квантовой теории следует, что два электрона могут иметь одинаковую кинетическую энергию, обладая антипараллельными спинами. Изменение ориентации спина у одного из электронов (переход из антипараллельного положения в параллельное) связано с переходом этого электрона на более высокий энергетический уровень с увеличением его кинетической энергии. Однако при таком переходе меняется и потенциальная энергия. Суммарное изменение потенциальной и кинетической энергий называется обменной энергией. Энергия обменного взаимодействия

$$E_{ex} = -2 \sum_{i,j} A_{i,j} (s_i s_j), \quad (9.18)$$

где s_i, s_j – векторы электронных спинов атомов i, j в единицах \hbar ($s = \pm 1/2$); $A_{i,j}$ – так называемый обменный интеграл для двух соседних атомов.

Характер ориентации спинов электронов определяется знаком обменного интеграла A .

Если обменный интеграл отрицательный ($A < 0$), то выгодным является антипараллельное расположение спинов, так как в этом случае $E_{\text{обм}} < 0$ и происходит уменьшение энергии системы. Этот случай соответствует антиферромагнетизму.

Если же обменный интеграл положительный ($A > 0$), то выгодным является параллельная ориентация спиновых моментов атомов, что соответствует ферромагнетизму.

Параллельная ориентация спинов заставляет электроны занимать более высокие уровни энергетической полосы, что сопровождается увеличением их кинетической энергии. Для существования ферромагнетизма необходимо, чтобы это увеличение не превышало выигрыша за счет потенциальной энергии обменного взаимодействия. Поскольку увеличение кинетической энергии электронов в металлах зависит от плотности состояний на уровне Ферми, то ее высокое значение является благоприятным условием для возникновения ферромагнетизма. В наиболее благоприятном положении находятся переходные металлы и лантаноиды, имеющие незаполненные внутренние d - и f -оболочки (рис. 9.7).

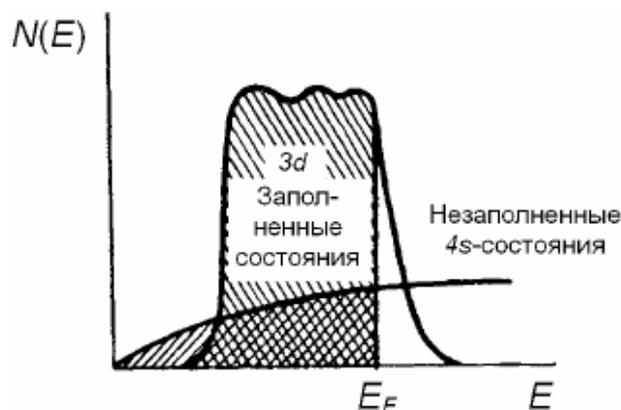


Рис. 9.7. Плотность электронных состояний в переходных металлах с незаполненной $3d$ -оболочкой

Обменное взаимодействие быстро убывает с расстоянием, поэтому при переходе к большому числу атомов (в кристалле) основной вклад в объемную связь вносят обменные силы между ближайшими соседними электронами. Гейзенберг разработал теорию, согласно которой магнитные

моменты, образующие упорядоченную ферромагнитную (или антиферромагнитную) структуру, локализованы около узлов кристаллической решетки.

Обменное взаимодействие электронов соседних ионов с недостроенными d - и f -оболочками приводит к перекрытию распределений заряда различных «магнитных» ионов. Однако во многих сплавах и химических соединениях «магнитные» ионы разделены немагнитными ионами с полностью заполненными электронными оболочками. В этом случае обменное взаимодействие осуществляется через электроны немагнитного иона. К ферромагнетизму может привести также обменное взаимодействие через электроны проводимости.

Величина и знак обменного интеграла зависят от расстояния между атомами. На рис. 9.8 приведена зависимость обменного интеграла от отношения параметра решетки a к диаметру $2r$ недостроенной электронной оболочки (кривая Бете).

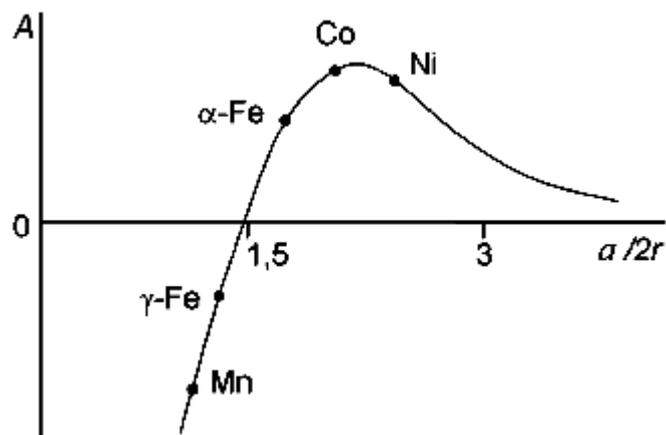


Рис. 9.8. Схематическая зависимость обменного интеграла A от отношения параметра решетки a к диаметру $2r$ незаполненной $3d$ -оболочки атома для переходных металлов группы железа (кривая Бете)

Отсюда следует, что из переходных металлов $3d$ -группы ферромагнетизм может существовать лишь в α -Fe, Co и Ni; γ -Fe, Mn и другие элементы этой группы, у которых отношение $a/2r < 1,5$, не являются ферромагнетиками. Однако если постоянную решетки марганца слегка увеличить так, чтобы это отношение оказалось порядка 1,5, то можно ожидать, что марганец станет ферромагнетиком. Опыт подтверждает это. Так введение в марганец небольших количеств азота, вызывающих увеличение параметра его решетки, приводит к возникновению ферромагнетизма.

Ферромагнетиками являются также сплавы Mn – Cu – Al (сплавы Гейслера) и соединения MnSb, MnBi и т.п., в которых атомы марганца находятся на расстояниях, больших, чем в решетке кристалла чистого марганца.

Таким образом, наличие в атоме внутренних недостроенных электронных оболочек и положительный знак обменного интеграла являются теми необходимыми и достаточными условиями, при которых возникает ферромагнетизм.

Следует отметить, что в ферромагнетиках помимо коллинеарных магнитных структур, в которых атомные моменты параллельны, возможны также геликоидальные, циклоидальные и синусоидальные структуры, наблюдающиеся в основном в редкоземельных металлах и сплавах на их основе.

При увеличении температуры магнитно-упорядоченных твердых тел магнитный порядок постепенно нарушается и при достижении некоторой критической температуры (точек Кюри θ_K в ферро- и ферримагнетиках, Нееля θ_N – в антиферромагнетиках) полностью исчезает. Температура Кюри связана с величиной обменного взаимодействия. Оценим эту величину исходя из того, что при такой температуре суммарная тепловая энергия атомов равна энергии обменного взаимодействия полностью упорядоченных магнитных моментов. Если ограничиться первой координационной сферой, то энергия обменного взаимодействия при полной параллельности спинов:

$$E_{ex} = -NzA,$$

где N – число взаимодействующих атомов в объеме; z – координационное число; обменный интеграл $A = A_{ij}$ для ближайших соседей. Тогда

$$A \approx 2k\theta_K / z. \quad (9.19)$$

Значения критической температуры Кюри θ_K для различных ферро- и ферримагнитных материалов могут сильно отличаться: Fe – 1043 К, Co – 1388 К, Ni – 627 К, Gd – 293 К, Dy – 85 К, Cu₂MnAl – 630 К, Fe₃O₄ – 858 К, MnFe₂O₄ – 560 К.

9.7. Доменная структура ферромагнетиков

Параллельное расположение спиновых магнитных моментов атомов с недостроенными d - или f -оболочками спинов приводит к самопроизвольному (спонтанному) намагничиванию ферромагнетика.

Можно было бы ожидать, что намагниченность макроскопического образца должна быть близка к намагниченности насыщения. На опыте, однако, оказывается, что намагниченность образца часто равна нулю, а при помещении его в магнитное поле она возрастает и только при определенной напряженности внешнего поля достигает насыщения. Для объяснения такого поведения ферромагнетиков П. Вейсс выдвинул гипотезу о существовании в ферромагнетике доменов – областей спонтанной намагниченности. Н.С. Акулов и Ф. Биттер экспериментально доказали существование доменов, а теоретическое объяснение их образования предложили Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц. В домене все магнитные спиновые моменты расположены параллельно друг другу, в то время как при переходе от одного домена к другому направление намагниченности меняется. Намагниченность тела как целого представляет собой векторную сумму намагниченностей отдельных доменов.

При отсутствии внешнего магнитного поля и внутренних напряжений в теле вектор намагниченности домена направлен вдоль определенного кристаллографического направления – оси легкого намагничивания в кристалле. В железе (ОЦК) это направление $[100]$, никеле (ГЦК) – $[111]$, кобальте (ГПУ) – $[0001]$ (рис. 9.9).

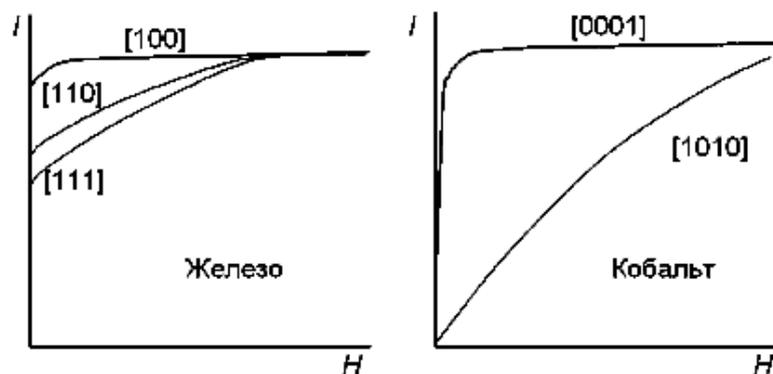


Рис. 9.9. Кривые намагничивания ферромагнитного монокристалла вдоль разных кристаллографических направлений в Fe и Co

На кривых, снятых вдоль осей легкого намагничивания, насыщение достигается быстрее всего, т.е. при слабых намагничивающих полях; насыщение на кривых, снятых вдоль осей трудного намагничивания, достигается только в сильных полях.

В кристалле железа имеется шесть попарно противоположных направлений легкого намагничивания, в кобальте – два. Можно принять в первом приближении, что работа намагничивания вдоль этих осей равна нулю. Площадь между кривыми легкого и трудного намагничивания равна

работе намагничивания кристалла вдоль оси трудного намагничивания. Рассмотрим процесс образования доменной структуры в кристалле кобальта, обладающего сильной магнитной анизотропией. Этот металл имеет только одну ось легкого намагничивания $[0001]$.

На рис. 9.10 приведены возможные доменные структуры в таком одноосном кристалле. Покажем, что наименьшей энергией обладает структура на рис. 9.10, *г*.

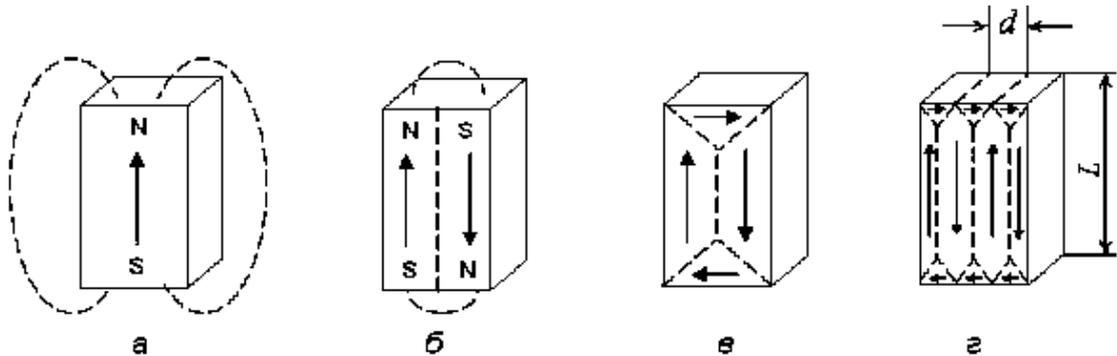


Рис. 9.10. Возможные доменные структуры в одноосном кристалле:
а – однодоменная; *б* – двухдоменная без замыкающих доменов;
в – с замыкающими доменами; *г* – реальная структура

На рис. 9.10, *а* структура имеет повышенную энергию из-за магнитно-статической энергии, связанной с появлением размагничивающего поля при наличии свободных полюсов. Эта энергия несколько уменьшается в случае *б*.

В структуре на рис. 9.10, *в* магнитное поле замкнуто внутри кристалла, магнитно-статическая энергия понижается, но появляется дополнительная энергия из-за наличия треугольных доменов, намагниченных вдоль направления трудного намагничивания. Появление дополнительной энергии обусловлено двумя факторами: анизотропией магнитных свойств (образование доменов с намагниченностью вдоль направлений, отличных от направлений легкого намагничивания, должно приводить к повышению энергии системы) и внутренними механическими напряжениями, возникающими в результате изменения линейных размеров доменов при намагничивании (магнитострикции).

Таким образом, дополнительная энергия, которая называется энергией анизотропии, складывается из энергии кристаллографической магнитной анизотропии и магнитно-стрикционной деформации.

Энергия системы может понизиться за счет уменьшения относительного объема треугольных доменов (случай на рис. 9.10, *г*). Однако при этом появляются дополнительные границы раздела между доменами, обладающие повышенной энергией.

Как показал Блох, невозможно резкое изменение ориентации спинов при переходе через границу между доменами – это привело бы к большой потере в обменной энергии. Обменные силы допускают лишь небольшие изменения в ориентации спина между соседними атомами, поэтому граница между доменами должна состоять из большого числа атомов (рис. 9.11).

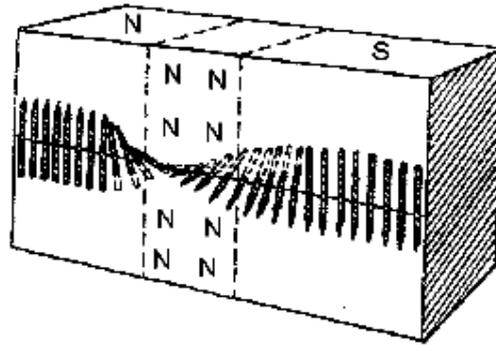


Рис. 9.11. Доменная стенка Блоха

Эту границу называют доменной стенкой Блоха. Однако при увеличении толщины стенки возрастает энергия магнитной анизотропии, так как спины в стенке Блоха ориентированы не вдоль осей легкого намагничивания. Баланс между обменной энергией и энергией анизотропии определяет толщину границы; в железе она составляет примерно 100 нм. Поскольку доменная стенка обладает повышенной энергией, то разбиение ферромагнитного тела на домены происходит до определенного предела.

Толщина равновесного домена d при отсутствии внешнего магнитного поля и механических напряжений зависит от величины обменной энергии A , поверхности кристалла L^2 и энергии кристаллической анизотропии K :

$$d \sim (AL^2 / K)^{1/4}.$$

Чем больше обменная энергия и поверхность тела при постоянном его объеме (т.е. чем более оно вытянуто), тем толще домены, вытянутые вдоль направления легкого намагничивания в кристалле. Чем больше энергия кристаллической анизотропии, которая равна площади между кривыми легкого и трудного намагничивания, тем домены тоньше. Для железа при 20 °С $K = 4.2 \cdot 10^4$, для кобальта $K = 41 \cdot 10^4$ Дж/м³.

Очень мелкие изолированные частицы не дробятся на домены, так как их образование приводит к значительной энергии границ между доменами, энергии анизотропии и др. Такие частицы называются однодоменными. Максимальный линейный размер однодоменных частиц обычно не превышает нескольких сотен межатомных расстояний.

Если намагниченный ферромагнитный образец поместить во внешнее магнитное поле, намагниченность будет увеличиваться за счет изменения его доменной структуры. Возможны два процесса: во-первых, домены с направлением намагниченности, близким к направлению внешнего поля, будут увеличиваться путем смещения границ за счет менее выгодно намагниченных соседей; во-вторых, в каждом из доменов будет происходить поворот намагниченности к направлению внешнего магнитного поля. Преобладающий процесс намагничивания определяется величиной и направлением поля по отношению к направлению легкого намагничивания (рис. 9.12).

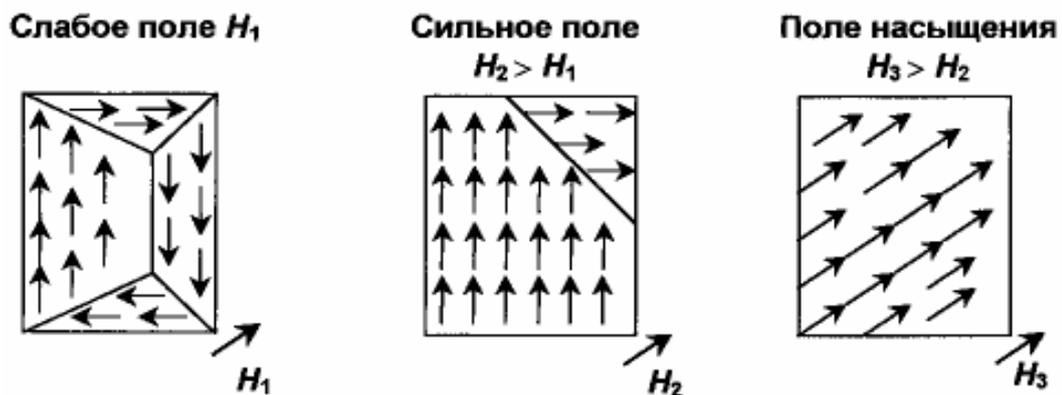


Рис. 9.12. Схематическое изображение смещения доменных границ и поворот магнитных доменов под действием магнитного поля различного уровня

Процесс намагничивания до насыщения можно разбить на четыре основных этапа, каждому из которых соответствует определенный характер изменения доменной структуры образца (рис. 9.13):

1 – обратимое перемещение доменных стенок в слабых магнитных полях, при этом происходит рост доменов, благоприятно ориентированных по направлению к внешнему полю;

2 – необратимое скачкообразное движение доменных стенок и необратимый поворот векторов намагничивания доменов в одно из направлений легкого намагничивания, составляющего наименьший угол с полем;

3 – вращение векторов намагничивания доменов от направлений легкого намагничивания в направлении поля до совпадения суммарного вектора I с направлением внешнего магнитного поля;

4 – насыщение, при котором образец ведет себя как классический парамагнетик.

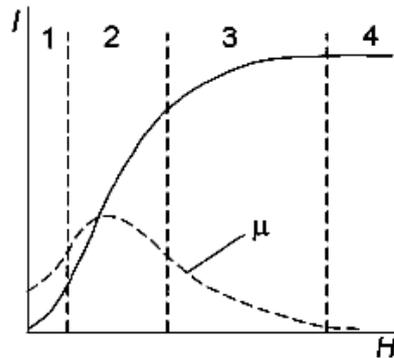


Рис. 9.13. Кривая намагничивания ферромагнетика

В монокристаллах, когда направление внешнего поля совпадает с одним из направлений легкого намагничивания, его кривая имеет наиболее простой вид и состоит только из двух участков, соответствующих 2-й и 4-й стадиям намагничивания. В этом случае магнитная проницаемость

$$\mu = 1 + \chi = 1 + \frac{dI}{dH}$$

максимальна для данного материала и достигает величины порядка 10^5 . Кривые намагниченности изотропных поликристаллических материалов всегда имеют четыре ярко выраженных участка, соответствующих описанным выше четырем стадиям намагничивания.

Обратимая восприимчивость в слабых полях, обусловленная процессом смещения доменных стенок, определяет величину начальной восприимчивости $\chi_{\text{нач}}$ и, соответственно, магнитной проницаемости $\mu_{\text{нач}} = 1 + \chi_{\text{нач}}$, имеющих очень большое практическое значение в слаботочной электротехнике. С повышением напряженности поля магнитная проницаемость сначала возрастает до значения μ_{max} , а затем плавно снижается до значения, близкого к 1. Поле, при котором достигается максимальное значение проницаемости, приблизительно равно величине коэрцитивной силы H_K .

Обратимому смещению границ доменов могут препятствовать дефекты кристаллической структуры. Чтобы преодолеть их действие, граница домена должна получить от внешнего поля достаточно большую энергию. Если снять намагничивающее поле, то дефекты помешают границам доменов вернуться

в исходное положение. Процессы необратимого смещения границ доменов обуславливают эффект Баркгаузена, заключающийся в том, что при плавном увеличении напряженности поля величина намагниченности возрастает не плавно, а скачкообразно. Следовательно, наиболее крутой подъем на кривой намагничивания при более детальном исследовании представляет собой непрерывный ряд скачкообразных изменений намагниченности.

Вопросы для самопроверки

1. Как связан суммарный магнитный момент кристалла с напряженностью внешнего магнитного поля?
2. Как определяется объемная магнитная восприимчивость кристаллов?
3. Что представляет собой удельная магнитная восприимчивость?
4. Как связана напряженность внешнего магнитного поля, действующего на кристалл, с индукцией магнитного поля внутри этого кристалла?
5. Приведите классификацию материалов по их реакции на внешнее магнитное поле.
6. Опишите реакцию отдельного атома, имеющего незаполненную электронную оболочку, на внешнее магнитное поле.
7. Что происходит с атомом, у которого все электронные оболочки являются заполненными, при воздействии на него магнитного поля?
8. От чего зависит величина атомного магнитного момента парамагнитного атома в кристалле, усредненная по ансамблю подобных атомов?
9. Нарисуйте график зависимости намагниченности парамагнитного кристалла от величины внешнего магнитного поля.
10. Что представляют собой температура Кюри и температура Вейса?
11. Как выглядит распределение свободных электронов в полупроводнике при отсутствии внешнего магнитного поля и как оно меняется после включения магнитного поля?
12. Что представляют собой магнитные домены в ферромагнетиках и как они реагируют на внешнее магнитное поле?
13. Как выглядит доменная стенка Блоха?
14. Какие магнитные характеристики ферромагнитных материалов являются структурно зависимыми?
15. В каких ферромагнетиках может наблюдаться прямоугольная петля гистерезиса?
16. Какими магнитными характеристиками должны обладать ферромагнитные материалы для сердечников трансформаторов, магнитных экранов, постоянных магнитов, магнитных носителей информации?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кардона М. Основы физики полупроводников / М. Кардона; пер. с англ.: под ред. Б.П. Захарчени. – 4 изд. – М.: Физматлит, 2008. – 560 с.
2. Сонин А.С. Курс макроскопической кристаллофизики: учеб. пособие / А.С. Сонин. – М.: Физматлит, 2006. – 256 с.
3. Хариссон У. Электронная структура и свойства твердых тел / У. Хариссон; пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – Т. 1. – 381 с. Т. 2. – 332 с.
4. Абрикосов А.А. Основы теории металлов / А.А. Абрикосов. – М.: Наука, 1987. – 520 с.
5. Туров Е.А. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов / Е.А. Туров. – М.: Наука, 1985. – 352 с.
6. Смирнов Е.А. Физические свойства металлов и сплавов: учеб. пособие / Е.А.Смирнов, Н.А. Соколов, Е.И. Яковлев. – М.: МИФИ, 2008. – 84 с.
7. Епифанов Г.И. Физика твердого тела: учеб. пособие / Г.И. Епифанов. – 2-е изд. – М.: Высшая школа, 1977. – 287 с.
8. Китель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Китель; пер. с англ. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
9. Киреев П.С. Физика полупроводников / П.С. Киреев. – М.: Высшая школа, 1969. – 592 с.
10. Жданов Г.С. Лекции по физике твердого тела / Г.С. Жданов, А.Г. Хунджуа. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 231 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	5
1.1. Определение элементарной ячейки и ее параметров	5
1.2. Элементы симметрии кристаллических решеток	8
1.3. Типы кристаллических решеток	8
1.4. Индексы направлений и плоскостей	13
1.5. Монокристаллические и поликристаллические твердые тела	16
ГЛАВА 2. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ	19
2.1. Точечные дефекты	19
2.2. Линейные дефекты кристаллической решетки	29
2.3. Поверхностные и объемные дефекты	33
ГЛАВА 3. ТИПЫ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ АТОМАМИ И МОЛЕКУЛАМИ В КРИСТАЛЛАХ	38
3.1. Силы Ван-дер-Ваальса	38
3.2. Ионная связь	43
3.3. Ковалентная связь	46
3.4. Металлическая связь	48
3.5. Составление различных видов связи	48
3.6. Классификация кристаллов по типам связи между атомами и молекулами	49
ГЛАВА 4. МЕТАЛЛЫ: ПЕРЕНОС ЗАРЯДОВ И СВЯЗАННЫЕ С НИМ ЭФФЕКТЫ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ МОДЕЛЕЙ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ	52
4.1. Классическая теория металлов Друде – Лоренца	55
4.2. Теория металлов Зоммерфельда	63
ГЛАВА 5. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА	68
5.1. Фундаментальные принципы квантовой механики	68
5.2. Квантово-механические операторы физических величин	72
5.3. Операторы импульса и момента импульса	79
5.4. Операторы Гамильтона и стационарные состояния квантовой системы	89
ГЛАВА 6. СПЕКТР СОСТОЯНИЙ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ В АТОМАХ И КРИСТАЛЛАХ	91
6.1. Квантовая частица в одномерной потенциальной яме	91
6.2. Спектр состояний электрона в атоме водорода и водородо- подобных атомах	94

6.3. Состояния электрона в кристалле	106
6.4. Электрон в периодическом поле кристаллической решетки	111
ГЛАВА 7. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ПРОВОДИМОСТИ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ	118
7.1. Квантовая статистика Ферми – Дирака	118
7.2. Вырожденный и невырожденный электронный газ	123
7.3. Влияние температуры на распределение электронов, теплоемкость электронного газа	130
7.4. Квантовая модель свободных электронов	135
7.5. Квантовая модель связанных электронов (слабая и сильная связи)	138
7.6. Зонная модель твердых тел	147
7.7. Сравнение моделей квазисвязанного и квазисвободного электронов	157
ГЛАВА 8. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ	167
8.1. Электронная поляризация смещения в атомах и ионах	168
8.2. Поляризация ионного смещения	173
8.3. Поляризация упруго связанных полярных молекул	173
8.4. Тепловая ионная поляризация	179
8.5. Связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью кристаллов	184
8.6. Кристаллы с ионной связью	187
8.7. Поляризация кристаллов с высокой диэлектрической проницаемостью	193
ГЛАВА 9. МАГНЕТИЗМ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ	196
9.1. Основные определения	196
9.2. Магнитные свойства свободных атомов	198
9.3. Физическая природа диамагнетизма	202
9.4. Физическая природа парамагнетизма	206
9.5. Магнитная восприимчивость слабых магнетиков	213
9.6. Явления магнитного упорядочения в твердых телах	215
9.7. Доменная структура ферромагнетиков	219
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	226

Учебное издание

**Уланов Владимир Андреевич,
Голенищев-Кутузов Александр Вадимович**

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
МЕТАЛЛОВ, ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ**

Учебное пособие

Кафедра промышленной электроники КГЭУ

Редактор издательского отдела *М.С. Беркутова*
Компьютерная верстка *Т.И. Лунченкова*

Подписано в печать 30.12.15.
Формат 60x84/16. Бумага ВХИ. Гарнитура «Times». Вид печати РОМ.
Усл. печ. л. 13,36. Уч.-изд. л. 14,83. Тираж 500 экз. Заказ № 45/эл.

Редакционно-издательский отдел КГЭУ,
420066, Казань, Красносельская, 51