ФИЗИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ЭЛЕМЕНТЫ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

ПЛОТНИКОВ
ГЕННАДИЙ СЕМЕНОВИЧ

ФИЗФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ. СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU.

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ, ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ, НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ VK.COM/TEACHINMSU.

Содержание

1 Лекция 1. Аспекты поведения молекул **6**
1.1 Подходы к изучению аспектов поведения молекул . . . 6
1.1.1 Квантово - механические . . . 6
1.1.2 Статистические . . . 7

2 Лекция 2. Флуктуации. Броуновское движение **11**
2.1 Физический смысл уровня Ферми . . . 14
2.2 Флуктуации . . . 16
2.3 Броуновское движение . . . 17

3 Лекция 3. Свойства реального газа **20**
3.1 Свойства реального газа . . . 21
3.2 Эффект Джоуля - Томсона . . . 23
3.3 Метод адиабатического размагничивания . . . 26
3.4 Межмолекулярные взаимодействия (или силы Ван-дер-Ваальса) . . . 28
3.4.1 Ориентационные взаимодействия . . . 28
3.4.2 Поляризационное взаимодействие . . . 30
3.4.3 Дисперсионное взаимодействие . . . 31

4 Лекция 4. Модели описания жидкостей **33**
4.1 Общие свойства жидкости . . . 35
4.2 Свойство поверхности жидкости . . . 39
4.3 Подходы к созданию теории жидкостей . . . 43

5 Лекция 5. Подходы к созданию теории жидкостей **45**
5.1 Метод вириальных разложений . . . 46
5.2 Метод Кирквуда - Грина - Боголюбова . . . 48
5.3 Метод Монте - Карло . . . 48
5.4 Структура твердого тела . . . 49
5.5 Типы связей, существующие в твердом теле . . . 49
5.6 Основные подходы к описанию кристаллов . . . 53
5.7 Методы изучения твердого тела . . . 54
5.7.1 Метод Лауэ . . . 54
5.7.2 Метод качаний и вращений . . . 54
5.7.3 Гониометрический метод . . . 54

6 Лекция 6. Методы исследования твёрдого тела **56**
6.1 Методы изучения твердых тел . . . 56

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

6.1.1 Метод малоугловой рентгеновской дифракции 56
6.1.2 Дифракция медленных электронов *LEED* 57
6.1.3 Метод электронной микроскопии 58
6.1.4 Полевая электронная эмиссионная микроскопия *PEES* 59
6.1.5 Полевая ионная микроскопия *FIS* 60
6.1.6 Сканирующая туннельная микроскопия 60
6.1.7 Атомная силовая микроскопия 62
6.2 Понятие о фононах 63
6.3 Теплоемкость кристаллов 66

7 Лекция 7. Эффект Холла. Сверхпроводимость 67
7.1 Задача Блоха 67
7.2 Электронные свойства металлов 75
7.3 Эффект Холла 75
7.4 Явление сверхпроводимости 79

8 Лекция 8. Высокотемпературная сверхпроводимость 81
8.1 Теория Бардина - Купера - Шриффера (БКШ) 82
8.2 Поляронная теория Гинзбурга 83
8.3 Высокотемпературная сверхпроводимость (ВТСП) 83
8.4 Применения ВТСП 83
8.5 Полупроводники 85
8.6 Приближение эффективной массы 88
8.7 Примесные полупроводники 90

9 Лекция 9. Контактные явления 92
9.1 Твердое тело - вакуум 92
9.2 Контактные явления на границе раздела двух металлов 97
9.3 Транзистор 100
9.4 Термоэлектрические явления 102

10 Лекция 10. Диамагнетизм и парамагнетизм 106
10.1 Диамагнетизм 106
10.2 Классическая теория диамагнетизма 108
10.3 Парамагнетизм 111
10.4 Эффект Зеемана 114
10.5 Опыт Штерна-Герлаха 115

11 Лекция 11. Ядерный магнитный резонанс 117

11.1 Электронный парамагнитный резонанс 119
11.2 Ядерный магнитный резонанс 121
11.3 Ферромагнетизм 124

12 Лекция 12. Теория ферромагнетизма **126**
12.1 Ферромагнетизм. Кривая Столетова 126
12.2 Принцип Пауля для многоэлектронных систем. Теория Гайзенберга-Френкеля 129
12.3 Ферримагнетики и антиферримагнетики 130

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 1. Аспекты поведения молекул

Подходы к изучению аспектов поведения молекул

Квантово - механические

Выражение для энергии квантового осциллятора:

$$W = \frac{\hbar\nu_0}{2} + \frac{\hbar\nu}{(exp\frac{\hbar\nu}{KT} - 1)} \tag{1.1}$$

$\frac{\hbar}{nu_0/2}$ – *энергия нулевого осциллятора*

Из данной формулы следует, что даже при температуре 0°C система обладает некой энергией и теплоёмкостью. Энергию нулевого квантового осциллятора можно экспериментально измерить, так как она равна энергии ионизации. Для большинства молекул это порядка 9-10 эВ.

$$W_z = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$$

W_z - энергия вращения (может принимать только дискретные значения, соответственно, энергия меняется скачками), $2I$ - момент инерции, а l - квантовое число.

Если оценивать среднеквадратичную скорость молекулы с точки зрения классической физики по теории идеального газа, то она будет:

$$< V >= \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{KT}{m}}$$

А если мы возьмем прямой эксперимент, то средняя скорость уже будет другой:

$$< V >= \sqrt{\frac{2KT}{m}}$$

С точки зрения классической физики, это отличие никак нельзя объяснить. В квантовой механике это можно понять, если учесть довольно сложное распределение молекул по скоростям. Необходимо вводить статистический подход, т.к. кроме правильного написания выражения для энергии необходимо уметь правильно описать распределение молекул по скоростям.

Условие, при котором это уравнение по теории идеального газа хорошо описывает состояние этой системы – среднее расстояние между молекулами можно оценить по формуле:

$$\sqrt[3]{\frac{V}{N}}$$

где V – объем системы, N – число молекул. Если эта величина больше длины волны Де Бройля, не применяем квантовую механику.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Длина волны Де Бройля. Существует корпускулярно-волновой дуализм, т.е. каждой частице можно приписать свойства волны, и наоборот: каждой волне можно приписать свойства частиц. Если рассматривать частицы с точки зрения волны, то можно составить следующее уравнение:

$$\sqrt[3]{\frac{V}{N}} >> \lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}},$$

где $\hbar$ - постоянная планка, m - масса частиц, E - энергия в данном состоянии. Это *критерий применимости квантовой механики.* Если расстояние между частицами намного больше длины волны Де Бройля, то они ведут себя как классические частицы. Если расстояние между частицами соизмеримо с длиной волны Де Бройля, то возникают различные процессы, связанные с *интерференцией* этих волн – их наложением, и без квантовой механики не обойтись.

Статистические

Суть проблемы рассмотрим на следующем примере.

Пример 1.1. *Представим, что есть некое пространство (*Γ*-пространство), которое разбито на ячейки и этих ячеек* M *штук. У точки в этом пространстве есть координата (*q_1*,* q_2*,* q_3*), а также импульс (*P_1*,* P_2*,* P_3*).*

Нам интересно включить координаты с разной степенью свободы. Поэтому задается еще q_n*, где* n *– число степеней свободы в этой системе. Импульсы задаем с разными степенями свободы:* P_n*. Измерение пространства* Γ *равно* $2n$*.*

Когда мы рассматриваем поведение молекул в каких-то полях, специфических условиях, для нас важно и то, где они находятся, и то, какую скорость они имеют.

Допустим, что N *– число молекул, бросаем их в случайную ячейку. Задача оценить, как эти молекулы распределятся по ячейкам. Здесь может быть реализовано следующее число комбинаций:*

$$P = \frac{N!}{n!, \ldots, n_m!}$$

где P *– число возможных перестановок,* N *– общее число частиц,* n *– число частиц в каждой ячейке. Чем больше число реализаций состояния, тем это состояние является более вероятным.*

Пример 1.2. *Приведем пример некорректный с точки зрения физики, но корректный с точки зрения математики. Есть только две ячейки* $M = 2$*. Число частиц* $N = 2$*. В первом варианте распределения помещаем обе частицы в первую ячейку. Какая вероятность реализации этого состояния* P_1*?*

$$P_1 = \frac{2!}{2!0!}$$

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Число перестановок равно 1. То же самое будет реализовано, если частицы поместить во вторую ячейку. Это маловероятные распределения. Третий вариант, когда частицы распределены по ячейкам: одна в одной, другая в другой. Тогда получается так:

$$P_3 = \frac{2!}{1!1!}$$

Число перестановок этого состояния равно 2. Вероятность реализации такого распределения будет больше, чем в первых двух случаях. Мы видим, что число перестановок связано с вероятностью процесса.

Статистическая физика работает тогда, когда число частиц $N \to \infty$, тогда система будет термодинамической. Распределение зависит от очень многих причин. Самое простое распределение – *распределение Максвелла Больцмана.*

Необходимо иметь в виду условия, которые необходимы для реализации распределения. Существует два взаимосвязанных условия:

- вероятность попадания в ячейку частицы не зависит от заполнения ячейки
- вероятность ухода из ячейки тоже не зависит от ее заполнения

Это *приближение одночастичной задачи.* Частицы между собой никак не взаимодействуют и не влияют на процессы переходов между состояниями этой системы. Если объединить эти два условия, то вероятность перестановки между ячейками не зависит от их заполнения.

Чтобы определить, какое будет распределение частиц по ячейкам, мы учитываем закон сохранения энергии (энергия системы остается постоянной), что число частиц остается постоянным, и это состояние должно быть максимально реализуемо и с макисимальным P. В таком случае мы получим наиболее вероятное равновесное распределение частиц по ячейкам.

1) Исходя из этих простых предположений и выводится уравнение Максвелла. Удобнее будет пользоваться не величиной P, а логарифмом числа перестановок (lnP), поскольку логарифм – это монотонная функция, достигается максимум, который соответствует максимуму P.

$$N! = \frac{N^N}{e}$$

Это формула *Стирлинга*, где e – основание натурального логарифма. Она справедлива только тогда, когда $N \longrightarrow \infty$. Для того, чтобы найти максимальное значение, нужно взять вариацию этого уравнения и приравнять ее нулю: $\delta(lnP) = 0$:

$$lnP = NlnN - \sum_{i=1}^{M} n_i lnn_i + const$$

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$\delta(lnP) = -\delta\sum_{i=1}^{N} n_i lnn_i$$

2) Второе – закон сохранения энергии. Здесь сумма энергии будет равняться сумме энергии всех частиц.

$$U = \sum_{i=1}^{N} U_i$$

3) Третье условие выразим так:

$$N = \sum_{i=1}^{M} n_i$$

Первое условие – должно реализовываться наиболее вероятное распределение, второе – энергия на все системы остается постоянной, третье – число частиц тоже постоянное.

Возьмем простейший случай, при котором взаимодействия между частицами и внешнего поля нет.

$$U_i = \frac{mV_i^2}{2KT}$$

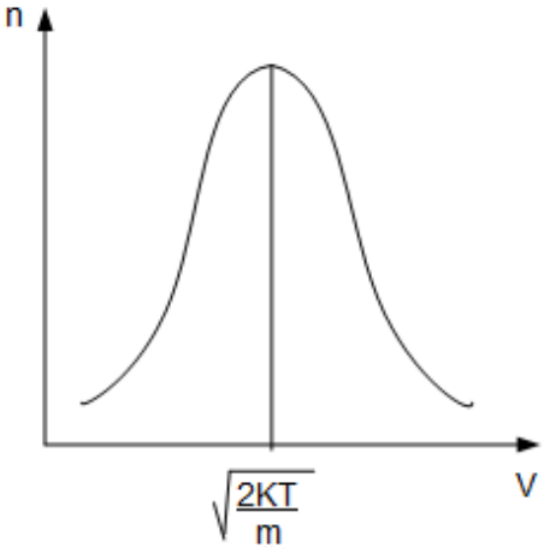

Рис. 1.1. Зависимость числа частиц от скорости

Учитывая $N \longrightarrow \infty$, получаем:

$$n_i = Ne^{-\frac{mV^2}{2KT}}$$

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Предполагаем, что $N >> n_i$. Это *распределение Максвелла Больцмана.* Мы можем найти число частиц в каждой ячейке. Это зависит от того, какой конкретно энергией обладает частица, находясь в конкретной ячейке. Так можно получить, к примеру, распределение по скоростям.

В общем случае:

$$n_i = Ne^{-\frac{U}{KT}}$$

где U – энергия частицы в данной ячейке, которая может в себя включать кинетическую энергию данной частицы, потенциальную энергию взаимодействия между частицами, а также это может быть потенциальная энергия частиц, находящихся во внешнем поле. Зная, какое число частиц имеет ту или иную энергию, можно построить зависимость числа частиц от скорости. Исходя из распределения Максвелла по энергиям, скоростям частиц в данном фазовом пространстве (которым является идеальный газ), получаем такую зависимость: наиболее вероятная скорость будет равна экспериментальному значению среднеквадратичной скорости частиц.

$$< V >= \sqrt{\frac{2KT}{m}}$$

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 2. Флуктуации. Броуновское движение

Многие противоречия, которые возникают между классической теорией и экспериментальными данными, связаны с тем, что в классической теории не учитываются квантовомеханические составляющие задачи и тот факт, что молекулы могут быть распределены довольно сложным образом по разным параметрам.

Допустим, нужно найти, какое число частиц (dn) находится в диапазоне значений энергии либо в элементе фазового пространства. Координаты должны находиться в определенном пределе.

$$dn = Ce^{-\frac{U_i}{KT}} d\Omega$$

Ω – элемент фазового пространства, в котором находится число частиц dn.

$$d\Omega = dq_1, dq_2, ...dP_1, dP_2, ...,$$

Необходимо определить распределение частиц именно по скоростям. Чтобы найти число частиц с данными скоростями, находящиеся в геометрическом элементе объема, берем это распределение и интегрируем по элементу пространства по пространственным координатам.

$$dn_v = \int Ce^{-\frac{U_i}{KT}} dq_1, dq_2$$

где V – реальный геометрический элемент.

Распределение Максвелла, которое позволяет оценить среднее значение скоростей:

$$dn(\upsilon) = \gamma\pi N \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^3 e^{-\frac{mV^2}{KT}} \upsilon^2 d\upsilon$$

Чтобы найти среднее значение скорости при определенном распределении, надо умножить на это распределение по скоростям и интегрировать по всем возможным значениям.

Иногда возникает задача поиска числа частиц в данной области пространства, когда скорость частиц неважна. Тогда берем интеграл по всем возможным значениям скоростей и получаем число частиц в данной области пространства. Это распределение называется *распределением Больцмана.*

$$dn = \int_{\upsilon} e^{-\frac{U_i}{KT}} dP_1, dP_2$$

В общем случае значение энергии может быть равно сумме потенциальной и кинетической энергий (под потенциальной энергией имеется ввиду то, как она взаимодействует между частицами) плюс потенциальная энергия внешнего поля.

Задача упрощается, так как предположили, что частицы не взаимодействуют. Поэтому во всех этих распределениях вынуждены пренебречь энергией взаимодействия, а внешнее поле может присутствовать. Когда уберем все значения скоростей, получим распределение Больцмана, по которому число частиц, которое находится в данном элементе объема со всеми возможными скоростями, будет равно:

$$n = n_0 e^{-\frac{W}{KT}}$$

Пример 2.1. *Классический пример распределения Больцмана: концентрация молекул в атмосфере сложным образом зависит от потенциальной энергии, а энергия определяется сложной функцией. Но если взять ситуацию, когда высота над Землей намного меньше радиуса Земли (6400км), то получаем:*

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{KT}}$$

Это дает нам число частиц, как функцию высоты над Землей. Данная формула называется барометрической формулой.

Потенциалы, которые будем использовать:

- U – внутренняя энергия, она определяется как сумма кинетической и потенциальной энергии данных молекул
- S – энтропия
- F – потенциал свободной энергии

Эти потенциалы между собой соединены известным соотношением, и при расчетах надо использовать все связи между потенциалами. В общем случае:

$$U = F + TS$$

Необходимо определить статистическую сумму Z. Эта сумма и число перестановок равны. Статистическую сумму можно найти из конкретного распределения. Для классического случая:

$$Z_i = \int_{\Omega} e^{-\frac{H}{KT}} d\Omega$$

Для квантовомеханического случая:

$$Z_i = e^{-\frac{H_i}{KT}}$$

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Если система разреженная, когда расстояние между частицами много больше длины волны Де Бройля. то можно использовать классический случай. В противном случае, надо использовать квантовомеханический способ (использовать дискретность уровней).

Необходимо найти свободную энергию F. Z дает вероятность реализации различных состояний. Каждое состояние характеризуется определенной кинетической и потенциальной энергией, поэтому свободную энергию всей системы можно выразить следующим образом:

$$F = -KTlnZ$$

Такие характеристики как объем, температура, давление – это термодинамические потенциалы, и они все связаны между собой. Чтобы получить уравнение состояния системы, используем следующее:

$$P = \left(-\frac{dF}{dT}\right)_V$$

Получаем классическое уравнение состояния. Но это равновесное состояние реализуется далеко не всегда. Степень отклонения от этого состояния определяется энтропией. А то значение, которое получим, будет отличаться от среднего наиболее вероятного. Это называется *флуктуацией*. Так приближаемся к свойствам реальных систем.

Распределения, которыми будем наиболее часто пользоваться:

1) Распределение Гиббса

$$f(P,q) = \sim exp\left(\frac{F - H(Pq)}{KT}\right)$$

где P – импульс, q – координаты частицы. Бывает ситуация, когда система не является замкнутой. Если система замкнутая, то $N = const$. Если $N \neq const$, тогда получаем следующее:

$$f(P,q,N) \sim exp\left(\frac{\Omega - H_N(P,q) + \mu N}{KT}\right)$$

где μ – химический потенциал, энергия, приходящаяся на одну частицу.

$\Omega(P,V,N)$ – большое *каноническое распределение Гиббса*, его используют при описании открытых систем, когда число частиц меняется. Функция свободной энергии уже может зависеть от числа частиц и от химического потенциала. Эти распределения реализуются для классического случая.

2) Распределение Ферми — Дирака

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Когда рассматриваем систему электронных частиц, необходимо использовать более сложные распределения. Энергия, импульс и проекция импульса на определенное направление у частицы могут иметь только дискретные значения и характеризуются различными квантовыми числами:

$$\begin{cases} n = 1, 2... \\ l = 0, 1, 2...n-1 \\ m_e = 2l+1 \\ S = \pm\frac{1}{2} \end{cases}$$

Необходимо учитывать *принцип Паули*: не может быть реализовано два электронных состояния с тождественным набором квантовых частиц.

Фермионы – все частицы, обладающие полуцелым спином.

Если воспользоваться принципом Паули, тогда получаем более сложное распределение, а для фермионов получаем *распределение Ферми - Дирака.*

$$f_{F-D} = \frac{1}{exp(\frac{E-E_F}{KT})+1} \tag{2.1}$$

Это распределение нам дает вероятность нахождения частицы на уровне с энергией (E). Чем дальше от уровня Ферми находится частица, тем меньше эта вероятность.

Физический смысл уровня Ферми

Построим функцию данного распределения.

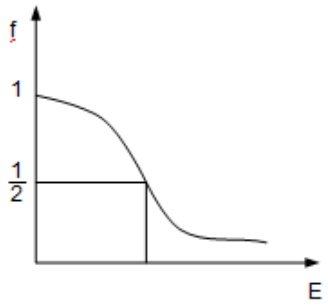

Рис. 2.1. Функция распределения Ферми - Дирака

Если $E = E_F$, то вероятность будет $\frac{1}{2}$ независимо от температур. При любом уровне температуры вероятность нахождения частиц на уровне с энергией равной E_F будет равна $\frac{1}{2}$, потому этот уровень и удобен для рассмотрения.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Но если температура стремится к температуре абсолютного нуля, график функции будет выглядеть иначе. Если возьмем систему электронов в металле, то все уровни с энергией меньше E_F будут заняты — на них будут находиться по два электрона, а дальше все уровни будут свободны. С ростом температур все больше электронов находятся выше уровня Ферми. Уровень Ферми можно определить как энергию максимально заполненного уровня для электронов при температуре 0°.

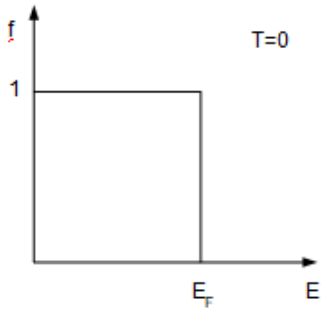

Рис. 2.2. Функция распределения Ферми - Дирака при температуре стремящейся к нулю

Когда описываем электронную систему, необходимо пользоваться более сложным распределением. Когда $E >> E_F$, тогда это распределение переходит в *распределение Максвелла Больцмана.*

3) Распределение Бозе - Энштейна

Используется для распределения частиц с целым спином.

$$f_{\text{Б-Э}} = \frac{1}{exp\left(\frac{E-E_F}{KT}\right) - 1}$$

Это уже принципиально другое распределение. В этом случае вероятность нахождения на одном уровне может быть очень большой, может быть очень много частиц на одном уровне энергии. Эти частицы называются *бозонами.*

Эти распределения нужны для того, чтобы получить уравнение состояния какой-либо систе, узнать различные средние значения, причем для любой величины, по которой есть распределение. К примеру, как получить среднее значение скорости:

$$< V >= \int \upsilon f(V) dV$$

Этими значениями можно пользоваться, чтобы оценить свойства системы в данном состоянии. Но в реальных системах эти средние значения не всегда реализуются.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Флуктуации

В природе реализуются состояния, отличные от среднего вероятного. Таким образом, *флуктуация* – отклонение от среднего значения.

$$(V - < V >)$$

Для определения флуктуации берут не абсолютное отклонение от среднего значения, а среднеквадратичное. В чистом виде величину флуктуации можно выразить так:

$$\sqrt{(V - < V >)^2}$$

Относительная флуктуация:

$$\frac{\sqrt{< N >^2}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Флуктуация зависит от числа частиц в данной системе.

Пример 2.2. *Рассмотрим реальный случай – высокий вакуум. Тогда число молекул будет гораздо меньше:* $N \sim 10^6$ *молекул на* $см^3$*. Флуктуация получается* 10^{-3}*, а в процентах это будет* 10^{-1}*.*

Величина флуктуации сильно зависит от температуры. Чем выше температура в системе, тем вероятность флуктуации многих параметров становится больше.

Пример 2.3. *Недавно были обнаружены гравитационные волны. Это был международный проект. Результаты получились неутешительные. На фоне тепловых флуктуаций необходимо было обнаружить гравитационные импульсы. На (Рис. 2.3) изображена зависимость напряжения от частоты. Фиксировалось изменение напряжения* ΔU *на протяжении многих месяцев. И на этом фоне необходимо было обнаружить небольшое смещение пластин – гравитационных импульсов. Задача оказалась сложная, так как сложно было создать соответствующие условия для проведения расчетов.*

Когда все было посчитано при низкой температуре и в хорошем вакууме, оказалось следующее: когда две сверхплотные звезды пролетают в центре галактики, то флуктуация, которая должна быть выше уровня шумов, возникала в 10^{-14} *см. Этот результат может показаться абсурдным, учитывая, что размер атома* 10^{-8} *см. Но, если вспомнить статистику, когда рассматриваем систему с огромным числом частиц, это уже не кажется бессмысленным.*

Нельзя путать статистический результат с результатом измерения отдельных частиц. Интересный пример таких флуктуаций – *Броуновское движение.*

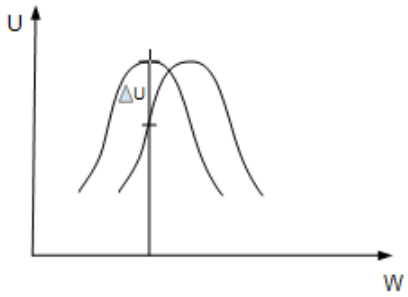

Рис. 2.3. Зависимость напряжения от частоты

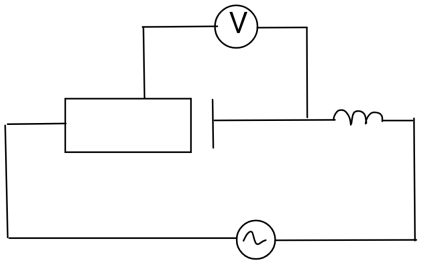

Рис. 2.4. Схема

Броуновское движение

Сам Броун определял Броуновское движение как хаотичное движение малых частиц, которое происходит бесконечно долго без видимых причин. Это происходит под действием ударов окружающих молекул. Т.е. должен быть случайный фактор, заставляющий частицы менять свое направление.

Пример 2.4. *Интересную интерпретацию броуновского движения дал Ричард Фейнман. Представим, что из таверны выходит пьяный матрос и идет к дому. Возьмем ось – это расстояние от таверны до дома.*

Вспомним определение Марковского процесса – каждый следующий шаг не зависит от предыдущего. Нам нужно найти вероятность гигантской флуктуации, когда в конечном итоге он все-таки попадет домой.

$$m\dot{x} = -hx + \dot{X} + F(t)$$

Здесь X – случайная функция, которая характеризует вероятность того, что моряк пойдет в какую-то произвольную сторону, а также величину шага. $F(t)$ – внешние факторы. Сложность задачи в том, что сюда входит случайная функция X, которая тоже зависит от координат и от скорости, и в каждой точке может меняться.

Эйнштейн рассматривает этот случай как чистую диффузию.

$$\sqrt{<\Delta x>^2} = 2Dt,$$

где D – коэффициент диффузии, а t – время. Чем больше коэффициент диффузии, тем больше вероятность того, что с течением времени эта задача будет реализована. Чтобы определить коэффициент диффузии, надо задать явный вид функции.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

В общем случае:

$$D = \frac{KT}{6\pi\nu a}$$

Коэффициент диффузии в данном случае будет зависеть от разных причин: температуры (чем выше температура, тем больше коэффициент диффузии и тем больше вероятность этого процесса), вязкости среды (чем больше вязкость, тем вероятность флуктуации меньше, в очень вязкой среде броуновского движения не будет), а также от размера частиц (a).

В дальнейшем математик Смолуховский получил более точное выражение для решения этого уравнения:

$$f(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D^3 t}} exp\left(-\frac{x^2}{4\pi D t}\right)$$

Это *уравнение Смолуховского*. Здесь f будет сильно зависеть от температур и от коэффициента диффузии. Т.е. Эйнштейн описал этот процесс как диффузионный, а Смолуховский задал параметры этого процесса и попытался описать математически. Это пример *специального броуновского процесса* (возникновения флуктуации, зависящей от многих параметров).

Энтропия

Статистический вес P (число перестановок), или Z, которая ему соответствует – это вероятность реализации какого-либо процесса. Есть два состояния: одно с вероятностью реализации P_1, другое с вероятностью реализации P_2. Нам необходимо определить вероятность, при которой реализуются оба эти состояния. Из теории вероятности известно: чтобы были реализованы эти два состояния, их надо перемножить.

$$P = P_1 P_2$$

Однако, это неудобно, поэтому берется логарифм от этой величины.

$$lnP = ln(P_1 P_2) = lnP_1 + lnP_2$$

Когда необходимо оценить вероятность реализации процессов с разной вероятностью, то гораздо удобнее пользоваться логарифмом этого процесса, тогда просто прибавляется к логарифму общей системы логарифм еще одной реализации.

Ранее вводилась общая энергия системы

$$U = F + TS$$

где S – как раз *энтропия*, она вводится через логарифм. Чем выше вероятность реализации, тем больше энтропия.

$$S = KlnP$$

Добавляем сюда постоянную Больцмана – *газовую постоянную*, отнесенную к одной молекуле, т.е. это энергетическая характеристика одной частицы. Чем больше вероятность, тем больше частиц в данном состоянии находится и тем больше энергии система имеет в данном равновесном состоянии.

Энтропия обладает рядом свойств:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

dS – изменение энтропии. Когда вносим в систему какое-то количество dQ энтропия меняется. Когда вносим в систему различное количество тепла или отбираем тепло, то интеграл по замкнутому контуру будет равен нулю для равновесных процессов. Это равенство называется – *равенство Клаузиуса.*

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

А для неравновесных процессов в общем случае интеграл по замкнутому контуру:

$$\int \frac{dQ}{T} \geqslant 0$$

В итоге энтропия возрастает. Вычисления для равновесного состояния не отвечают реальной картине мира, т.к. вокруг нас существуют гигантские флуктуации в пространстве. В пятидесятые годы 20 века появилась наука *Синергетика* и она описывает неравновесные процессы.

Существует три критерия синергетической системы:

1) система должна находиться как можно дальше от состояния термодинамического равновесия

2) система должна быть неоднородной

3) система должна быть открытой, она должна обмениваться энергией с окружающими частицами, окружающими системами

Пример 2.5. *В качестве примера можно привести перистые облака, как признак плохой погоды. В высоких слоях атмосферы перемешиваются холодные и горячие воздушные массы, в результате облака принимают довольно упорядоченный вид. Здесь видим и неоднородность системы, и открытость. Синергетика показывает, как из хаоса может рождаться упорядоченная структура.*

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 3. Свойства реального газа

Будем говорить об уменьшении энтропии. Такие термодинамические потенциалы, как энтропия и собственная энергия системы, в некоторых аспектах противоположны. Для равновесного процесса у нас:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

Для неравновесного процесса:

$$S_2 - S_1 = \frac{dQ}{T} > 0$$

Любая система стремится к максимуму энтропии. Такая неупорядоченная система, для которой мы описывали энтропийные процессы – это идеальный газ.

Пример 3.1. *Возьмем идеальный газ, предположим, что система будет равновесной, тогда энтропия будет максимальной. А энергия взаимодействия W между молекулами мала.*

Если сравнивать энтропию для жидкости и для идеального газа, то для жидкости она будет уменьшаться, а энергия взаимодействия будет расти.

Последний объект, который будем рассматривать – твердое тело. Здесь энтропия будет еще меньше. А энергия связей в твердом теле гораздо больше, чем в жидкости.

Рис. 3.1. Энтропийные процессы

На примере видно, как противоположно ведут себя эти два термодинамических потенциала. Энергия определяет упорядоченность в данной системе, а энтропия разнопорядочность. Т.е. всегда, когда мы повышаем энтропию, мы уменьшаем энергию связей между элементами этой системы.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Свойства реального газа

Ситуация сильно отличается от идеального газа. Мы обязаны учесть энергию взаимодействия между молекулами, а также объем, который этот реальный газ занимает. Свойства реального газа можно пытаться описывать математически по-разному. Можно попытаться модифицировать уравнение Ван-дер-Ваальса.

$$(P + \frac{\alpha}{V^2})(V - b) = \nu RT$$

Давление P будет увеличиваться за счет энергии взаимодействия между молекулами. ν – число молей в данной системе идеального газа. α и b – эмпирические константы. Причем b в 4 раза больше, чем реальный объем этих молекул:

$$b = 4Nv$$

где v – реальный объем одной молекулы, а N – число молекул в этой системе. Это не самый удобный способ описания состояния уравнения реального газа, так как эта формула справедлива в довольно узком диапазоне температур и давления. К тому же, если мы начнем экспериментально снимать зависимость для реального газа, то получим, что при критической температуре реальный газ начнет вести себя как идеальный газ.

Поясним определение критической температуры. Возьмем замкнутую систему (замкнутый объем).

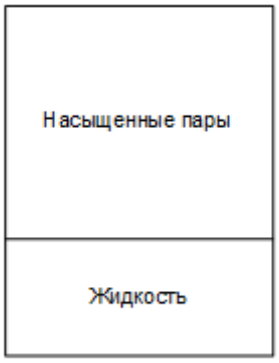

Рис. 3.2. Замкнутая система

Построим график зависимости плотности P от температуры t (Рис. 3.3).

Допустим, при нулевой температуре существуют обе фазы. Плотность жидкости будет выше в этих условиях. При нагревании системы жидкость расширяется, смещается динамическое равновесие: все больше молекул переходит в пар и все меньше

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

из пара в жидкость. Следовательно плотность жидкости уменьшается, а пара увеличивается и в какой-то точке образуется нечто однородное, т.е. пропадают различия между жидкостью и ее паром. Температура в этой точке называется *критической*. Если систему греть дальше, то плотность меняться не будет.

Иногда эту точку критической температуры называют *тройной точкой*, так как до нее был пар и жидкость, а после все превращается в идеальный газ.

Так как различия между жидкостью и паром пропадают, то энергия связей станет такой, что это способствует образованию кластеров. Такие чисто молекулярные процессы иногда приводят к макроскопическим проявлениям. Именно в этой точке, когда кинетическая энергия молекул примерно равна потенциальному взаимодействию между ними в данных условиях, разрываются связи между молекулами жидкости и образуется новое качество. Кластеры образуются совершенно разной структуры и разного размера.

Экспериментально это было доказано по оптическому явлению *опалесценция* («мутная среда»). Если светить светом на пробирку в ситуации, когда мы близки к тройной точке, то пока только две фазы, свет будет спокойно проходить через этот газ, рассеяние будет не очень большим. В этом случае рассеянность света происходит на отдельных молекулах. Этот вид рассеяния называется *рассеяние Рэлэя*. Интенсивность рассеянного света будет такой:

$$I \sim \frac{1}{h^4}$$

Если у нас начинают образовываться кластеры молекул, тогда рассеивание на отдельных молекулах будет минимизировано, а будет происходить на этих кластерах. Здесь уже действует совсем другой закон рассеивания.

$$I \sim \frac{1}{h^2}$$

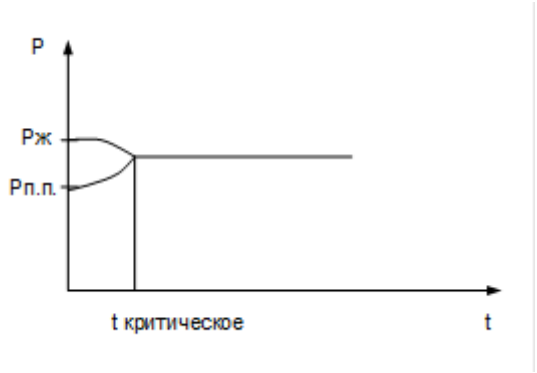

Рис. 3.3. График зависимости плотности от температуры t

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Мы видим, что рассеивание будет гораздо больше. Поэтому свет, который раньше свободно проходил через пробирку, начнет интенсивно рассеиваться, и в момент, когда критическая температура будет достигнута, мы увидим мутную среду. Если начнем греть дальше и все это превратится в идеальный газ, кластеры распадутся, опять будет действовать механизм рассеивания на отдельных молекулах.

Пример 3.2. *Если закат становится красным, багровым, то это к плохой погоде. Так происходит, потому что, когда солнце садится, оно проходит большое расстояние через атмосферу, а интенсивность рассеянного света пропорциональна* λ *(у фиолетового света* λ *короткая). Чем меньше* λ*, тем больше интенсивность рассеянного света.*

Поэтому, пока до нас дойдет свет на закате, все фиолетовое рассеется, а красное рассеется гораздо меньше. Поэтому мы видим красный закат. К плохой погоде, т.к. недалеко от места, где мы наблюдаем такой закат, идет сильный ветер. Частицы пыли поднимаются в атмосферу, на них и происходит интенсивное рассеивание света.

Математически удобно описывать тот же процесс следующим образом:

$$PV = RT + \frac{A(T)}{V} + \frac{B(T)}{V} + ...$$

$PV = RT$ – уравнение идеального газа. Это тоже уравнение Ван-дер-Ваальса, но записанное в другом виде. Этот вид представления уравнения состояния для идеального газа называется *Вириальное разложение по степеням объема* или *уравнение Камерлинга-Оннеса.*

Существует много экспериментов, которые доказывают, что в реальном газе большое значение имеет взаимодействие между молекулами.

Эффект Джоуля - Томсона

Этот эффект присущ только реальному газу. Представим, что у нас есть сосуд, в котором находится реальный газ. Он соединен с другим сосудом трубкой с газовым краном. В нем тоже реальный газ (хотя, в идеале там должна быть пустота). В одном давление P_1, в другом давление P_2, $P_1 >> P_2$. Представим, что при открытии крана газ начинает расширяться в пустоту.

Могут возникнуть 2 ситуации:

1) Первая ситуация (встречается чаще): газ начинает расширяться и температура уменьшается.

$$\Delta T < 0$$

– этот эффект называется *положительный эффект Джоуля - Томсона*

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

2) Вторая ситуация

$$\Delta T < 0$$

— это *отрицательный эффект Джоуля - Томсона.*

Почему в одном случае происходит увеличение температуры, а в другом уменьшение, объясняется следующим образом (важно, что этот эффект наблюдается только для реального газа). Рассмотрим следующую кривую зависимости энергии связи между молекулами при действии сил Ван-дер-Ваальса.

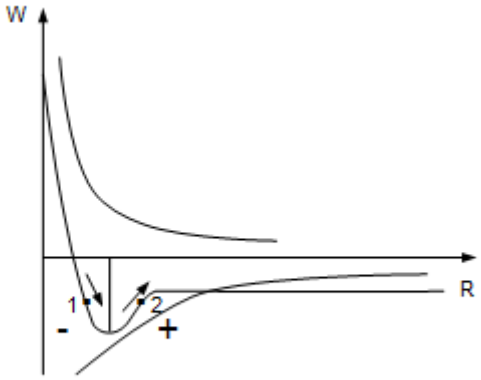

Рис. 3.4. Зависимость энергии связи между молекулами при действии сил Ван-дер-Ваальса

Здесь $W_{\text{п}}$ – потенциальная энергия, R – расстояние между молекулами. На малых расстояниях действует сила отталкивания, а на больших расстояниях действует сила притяжения. Если эти две кривые просуммировать, мы получим суммарную кривую с минимумом потенциальной энергии от расстояния между этими молекулами, которые образуют молекулы реального газа.

Это качественное рассмотрение, и пример данной кривой является некорректным, так как сила притяжения между молекулами, которую мы будем рассматривать, много больше силы диполя. А сила отталкивания возникает тогда, когда взаимодействующие молекулы находятся очень близко. Таким образом, данная кривая получена при двух взаимоисключающих предположениях. Качественно эта кривая правильно описывает характер взаимодействия между молекулами в реальном газе.

Почему разный знак имеет эффект Джоуля - Томсона? Допустим, в начальной стадии у нас был сильно сжатый газ, мы находимся в точке 1 и начинаем расширять газ в пустоту, тогда расстояние между молекулами увеличивается, потенциальная энергия начинает уменьшаться, и растет кинетическая энергия, т.е. температура

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

будет увеличиваться, значит будет наблюдаться отрицательный эффект Джоуля - Томсона. Но если мы находимся в точке 2, то потенциальная энергия будет расти, кинетическая энергия будет уменьшаться, значит температура будет тоже падать.

Этот эффект Джоуля - Томсона имеет большое значением для получения низких температур. Если многократно с помощью какого-то насоса увеличивать газ в пустоту, то температура будет все время падать, но до определенного предела. Самый популярный объект – жидкий азот. Прежде чем его сжижать, необходимо рассмотреть инверсионную кривую (Рис. 3.5).

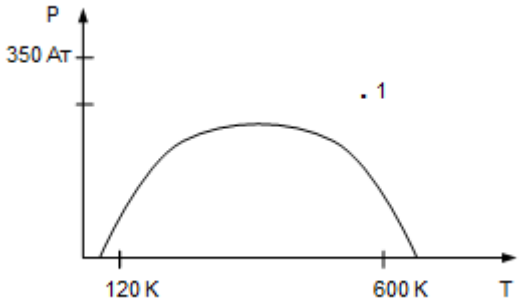

Рис. 3.5. Инверсионная кривая для жидкого азота

Если находимся в состоянии газа, что характеризуется точкой 1, то наблюдается отрицательный эффект Джоуля - Томсона. Если находимся внутри инверсионной кривой, то наблюдается положительный эффект Джоуля - Томсона. Чтобы начать процесс охлаждения азота и получить в итоге жидкий азот, необходимо находиться внутри данной инверсионной кривой. Путем многократного расширения в пустоту можно достигнуть очень низких температур.

Для водорода это неприменимо (Рис. 3.6).Чтобы попасть в точку 1, необходимо охладить водород жидким азотом. Если просто гонять водород в пустоту, то он будет только нагреваться.

Для гелия удается получить (тем же путем, что и для водорода с помощью охлаждения жидким азотом) температуру $He \sim 1,3K$. Получить температуру еще ниже сложнее, но если испарять гелий, то можно добиться температуры порядка $He \sim 0,8 - 1K$. Для дальнейшего понижения температуры гелий можно He^3 растворять в He^4, $He^3 \to He^4 \sim 0,6K$.

Рассмотрели пределы, которые можно получить используя вышеописанные приемы многократного механического сжатия. Чтобы понижать температуру дальше, необходимо использовать другие физические явления.

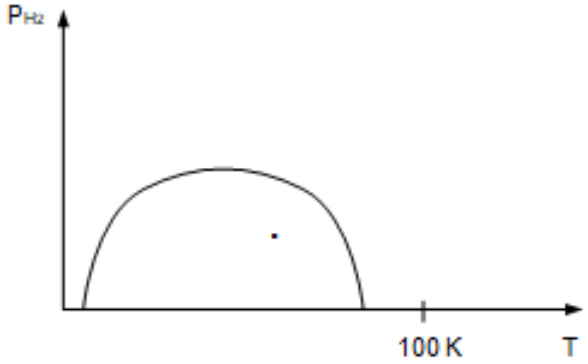

Рис. 3.6. Инверсионная кривая для водорода

Энтропию можно соотнести с любым объектом, а не только с газом. С помощью резкого энтропийного процесса можно получить очень низкую температуру.

Метод адиабатического размагничивания

Представим, что у нас есть система (раствор или твердотельная матрица), в которую были внесены парамагнитные ионы. Их магнитные моменты расположены хаотично. Поэтому в общем случае, когда система не упорядоченная, все магнитные моменты направлены в разные стороны, и суммарное магнитное поле равно нулю.

Далее мы включаем мощное магнитное поле H. Происходит ориентация магнитных моментов, далее резко выключаем магнитное поле, идет адиабатический процесс.

Магнитный момент – если есть магнитный ток, который охватывает площадь S, то магнитный момент будет равен произведению этого кругового тока на S и на единичный вектор, перпендикулярный поверхности данного витка.

Рассмотрим этот процесс на энтропийной кривой

Пусть этим механическим способом мы охладили нашу систему до 1K. Тогда без парамагнитных включений энтропия будет выглядеть как на (Рис. 3.7). Это энтропия самой матрицы от температуры. Теперь представим, что мы внедрили парамагнитные ионы, и они разупорядочены. Энтропия возросла и будет выглядеть, как на (Рис. 3.8).

Теперь представим, что включили магнитное поле. Этот процесс будет происходить при постоянной температуре $T = const$. Поскольку все ионы упорядочиваются, значит энтропия в системе понизится. Поэтому для системы, где есть упорядоченные ионы и матрица, энтропия будет выглядеть как $S_{\text{уп}}$ на (Рис. 3.8).

Сначала были неупорядоченные ионы, мы включили магнитное поле и привели

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

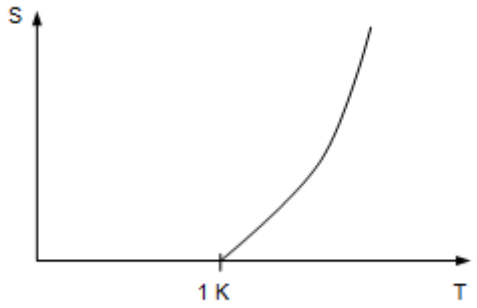

Рис. 3.7. Зависимость энтропии от температуры T

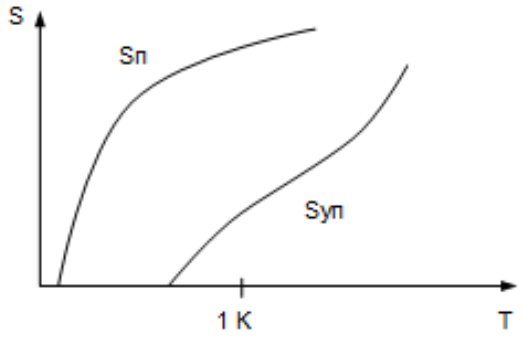

Рис. 3.8. Энтропия с парамагнитными ионами

к упорядоченной системе ионов, энтропия системы понизилась. Дальше идет именно адиабатическое размагничивание. Адиабатический процесс идет без теплообмена с окружающими телами, поэтому $\delta Q = 0$. Тогда изменение энтропии будет равно:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Если $\delta Q = 0$, то и $S = 0$, а $S = const$. Таким приемом адиабатического размагничивания резко и довольно существенно уменьшили температуру. С помощью этого метода удалось получить температуры порядка $10^{-3}, 10^{-4} K$.

Если мы будем использовать еще и ядерную магнитную упорядоченность, то можно получить температуру порядка $10^{-6} - 10^{-7} K$. Это самая низкая температура, которую физически удалось получить на Земле.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

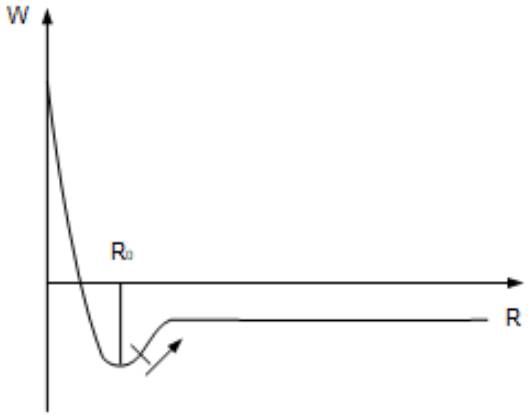

Рис. 3.9. Зависимость взаимодействия потенциальной энергии взаимодействия между молекулами в реальном газе от расстояния между ними

Межмолекулярные взаимодействия (или силы Ван-дер-Ваальса)

Силы Ван-дер-Ваальса – силы притяжения, которые возникают между атомами или молекулами, образующими более сложные образования. Природа сил взаимодействия Ван-дер-Ваальса – электромагнитная (существует гравитационная, электромагнитная, сильная и слабая силы). Здесь гравитационной силой мы пренебрегаем, она очень мала, а слабые и сильные силы не проявляются. Мы их будем рассматривать на расстояниях существенно больших, чем размер самих молекул в дипольном приближении. При этом эти силы складываются из трех типов различных взаимодействий.

Учитываем ориентационные взаимодействия, поляризационные взаимодействия, а также дисперсионные взаимодействия. Они вносят разный вклад в силы Ван-дер-Ваальса. Ориентационные взаимодействия – это взаимодействия первого порядка малости, а поляризационные и дисперсионные взаимодействия носят второй порядок малости. Однако для некоторых систем они имеют принципиальное значение (к примеру, для коллоидных).

Ориентационные взаимодействия

Наличие ориентационных взаимодействий называется *эффектом Кезома*. Он состоит в том, что у нас имеется какой-то раствор, в котором находятся молекулы, обладающие дипольным моментом (смесь разных молекул).

Есть два заряда (+ и -), которые находятся на расстоянии l (Рис. 3.10). Это *ди-*

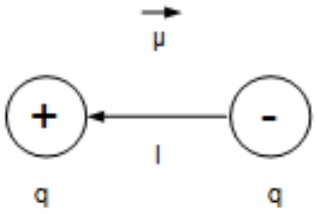

Рис. 3.10. Дипольный момент

полъ, векторная величина, направленная от – к +. Дипольная величина равна произведению заряда на расстояние между этими зарядами:

$$M = ql$$

Пусть есть молекула с дипольным моментом μ_1 в одной точке, в другой точке находится молекула с дипольным моментом μ_2.

Рис. 3.11. Напряженность поля

r - расстояние между ними. Угол θ - угол направления на вторую молекулу. Второй угол обозначим как ϕ. Возьмем, что $r >> l$ (размер диполя). Дипольный момент μ_1 создает поле напряженностью E.

$$E \sim \frac{2\mu_1}{r^3} f(\phi\theta)$$

Дипольный момент будет описываться так:

$$W = \mu_2 E cos\phi$$

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Получается, что энергия потенциального взаимодействия будет зависеть от диполя и определяться формулой выше. Это мгновенное значение диполя, величина которого все время будет меняться по значению.

Чтобы точно посчитать значение ориентационной энергии, надо найти среднее значение для всех возможных ориентаций этих диполей. Зная значение энергии, соответствующее определенной ориентации, мы можем предположить, что это все подчиняется распределению Больцмана:

$$< W >= \frac{\int_0^\pi \int_0^\pi W e^{-\frac{W}{KT}} \sin\phi d\phi \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \int_0^\pi e^{-\frac{W}{KT}} \sin\phi d\phi \sin\theta d\theta}$$

Далее получаем следующее выражение для энергии ориентационного взаимодействия в классическом случае:

$$-\frac{2}{3}\frac{\mu_1\mu_2}{KT} = \frac{1}{r^6}$$

Поляризационное взаимодействие

У нас есть раствор дипольных молекул. Одни из них обладают дипольным моментом μ_1, у других дипольный момент равен 0. Т.е. здесь никакого ориентационного взаимодействия не будет, но тем не менее, в таких системах даже молекула, не обладающая дипольным моментом, будет притягиваться к молекуле, обладающей этим моментом, за счет эффекта поляризации.

Есть атом водорода (ядро и по орбите вращается электрон). Средний дипольный момент равен 0. Теперь представим, что атом водорода поместили в электрическое поле E. Тогда произойдет смещение электронной плотности, возникает наведенный дипольный момент. И величина этого дипольного момента будет зависеть от того поля, которое в данной точке пространства имеется. А поле создается дипольным моментом μ_1. Поэтому здесь энергию поляризационного момента можно выразить так:

$$E \sim \frac{2\mu_1}{r^3}$$

Когда происходит явление поляризации, дипольный момент будет следующий:

$$\mu = \alpha E,$$

где α - поляризуемость молекулы, а E - напряженность поля в данной точке пространства.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Поскольку поляризуемость возникает в сторону максимума напряженности, от взаимной ориентации того диполя, который есть и который был ничего не меняется. Взаимодействие всегда происходит по максимуму. С другой стороны, энергия взаимодействия будет равна

$$W = \frac{2\alpha\mu^2}{r^2}$$

В конечном итоге все будет определяться первым дипольным моментом. По количеству поляризационное взаимодействие на порядок меньше, чем ориентационное. Но даже в системе полярной - неполярной молекулы, на неполярную молекулу будет действовать сила, которая тоже называется сила Ван-дер-Ваальса, но поляризационного типа.

Дисперсионное взаимодействие

Дисперсионное взаимодействие еще называют *эффектом Лондона.*

Представим, что есть раствор, в котором находятся только неполярные молекулы. Экспериментально выяснили, что возникает кластер этих молекул даже в отсутствии возможных типов взаимодействия. Здесь проявляется дисперсионное взаимодействие, которое объясняет такой эффект, связанный с наличием кластеров. А кластеры связаны с силами Ван-дер-Ваальса.

Принцип дисперсионного взаимодействия можно объяснить только с квантовомеханической точки зрения. Возьмем два атома водорода. Сами по себе они не обладают дипольным моментом. Мы начинаем сближать эти атомы, получится система двух связанных осцилляторов и энергия этой системы будет записана так:

$$\frac{1}{2}h(\nu_1 + \nu_2) = h\nu_0(1 - \frac{\alpha^2}{2r^2}),$$

$h\nu_0$ - энергия нулевого осциллятора (при температуре 0К любой осциллятор будет иметь энергию), получается это энергия, которая была бы у невзаимодействующих осцилляторов (сумма этих энергий). Такой системе энергетически выгодно находиться в таком виде, что мгновенные диполи направлены одинаковым образом за счет синхронизации вращения электронов. Энергия взаимодействия будет минимальной.

Поэтому энергия дисперсионного взаимодействия будет такой:

$$W = \frac{h\nu_0^2}{2r^6}$$

Сам Лондон полагал, что энергия нулевого осциллятора равна энергии ионизации этого атома $h\nu_0 \sim I_0$.

Почти для всех молекул энергия ионизации этого внешнего электрона равна порядка 10эВ. Энергия дисперсионного взаимодействия в значительной степени определяется поляризуемостью молекул.

Если провести более точное квантовомеханическое рассмотрение, то коэффициент для энергии дисперсионного взаимодействия будет таким:

$$W = \frac{3}{4}\frac{h\nu_0\alpha^2}{2r^6}$$

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 4. Модели описания жидкостей

Существуют силы притяжения, они все вносят разный вклад. Это ориентационные силы, поляризационные силы, дисперсионные силы. Общим является то, что в зависимости от расстояния у них всё определяется как $\sim r^{-6}$, поэтому потенциальная энергия силы притяжения будет определяться как:

$$W_r = -\frac{A}{r^6}$$

A – общая для всех сил взаимодействия константа. Знак минус стоит, чтобы подчеркнуть, что в результате сил притяжения энергия системы уменьшается.

Вспомним кривую зависимость потенциальной энергии для сил Ван-дер-Ваальса от расстояния между взаимодействующими молекулами (Рис. 4.1).

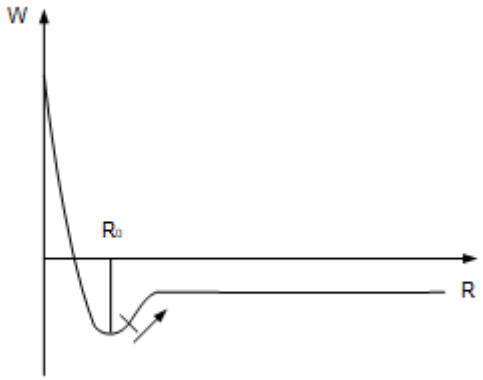

Рис. 4.1. Кривая зависимость потенциальной энергии для сил Ван-дер-Ваальса от расстояния между взаимодействующими молекулами

R_0 — равновесное расстояние между молекулами. Силы притяжения находятся в нижней части графика. Силы отталкивания в положительной части графика.

Рассмотрим силы отталкивания:

Потенциал сил отталкивания складывается из потенциала взаимодействия ядер.

$$W_{\text{от}} = K\frac{Z_A Z_B}{r} + U(r)$$

Здесь $Z-A$ -– заряд ядра A, Z_B — заряд ядра B, – константа в системе Си и равна $\frac{1}{4\pi}$, U_r – собственная энергия отталкивая электронных облаков.

Так как молекулы находятся на слишком большом расстоянии, силой энергии отталкивания между ядрами можно пренебречь. Исключение составляют взаимодействия ядер гелия, водорода, благородных металлов. Поэтому остается сила притяжения между электронными оболочками. Можно получить точные выражения для этих сил отталкивания, но обычно пользуются приближенным выражением сил.

$$U_r \sim \frac{B}{r^{12}}$$

Пренебрегаем силами взаимодействия между ядрами и оставляем силы отталкивания между электронными оболочками. Классическое и квантовомеханическое решения примерно одинаковые по характеру: степенная зависимость одинаковая, разная лишь константа B.

Будем использовать потенциалы для расчета свойств жидкости. Используют два вида потенциалов:

1) Полный потенциал взаимодействия Леннарда - Джонса

$$W_{\text{Л-Д}} = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$$

Более развитая теория, которую используют современные физики, связана с использованием другой функции, где степенная функция заменяется экспоненциальной функцией.

$$U(r) = exp(-Kr),$$

где K – расчетная константа.

2) Потенциал Баккингема

$$W_{\text{Б}} = exp(-Kr) - \frac{A}{r^6}$$

Он более точно отражает энергию отталкивания, причем, при выводе потенциала используется частичная экранировка ядра, вводят фиктивный заряд электронных облаков, это более современный подход. При расчете реальных конфигураций оболочки электронных облаков используется функция Слейтера, где берется экспоненциальный потенциал (электростатический). Выбирая константу K, возможно учесть реальные конфигурации оболочек, учесть заряд ядра, как он влияет на электронную оболочку.

Однако, это грубая модель, и она не учитывает много факторов. Например, что размер молекул может быть соизмерим с расстоянием между ними. Для расчета

органических молекул надо будет учесть размер молекул, тогда формула принимает такой вид:

$$W_{\text{Б}} = exp(-Kr) - \frac{A}{r^7}$$

— *потенциал Казимира.* Здесь мы меняем форму взаимодействия, чтобы оценить реальные системы. Можно сказать, что это полуэмпирический подход.

Также не учитываем, что поляризуемость молекул при образовании поляризационных сил по разным направлениям может быть разная, здесь же выведена в предположении симметричных молекул по всем направлениям.

Недостаток этого подхода заключается в том, что данная кривая (Рис. 4.1) получена при двух взаимоисключающих предположениях, где левая часть на графике связана с отталкиванием, правая с притяжением, а центральная область наименее корректная, хотя она определяет расстояние между молекулами, а их свойства значительно определяются данной областью. Чтобы сделать какие-то оценки, необходимо делать более точные расчеты. Хотя качественные результаты получаются приблизительно точными.

Общие свойства жидкости

Идеальный газ – совершенно разупорядоченная система.

Для идеального газа:

$$E_{\text{к}} >> E_{\text{п}}$$

Для жидкостей:

$$E_{\text{к}} \sim E_{\text{п}}$$

Для твердых тел:

$$E_{\text{к}} << E_{\text{п}}$$

Полностью неупорядоченная система – идеальный газ. Реальный газ находится примерно посередине между идеальным газом и жидкостью. Там вводится потенциальная энергия взаимодействия, а в жидкости потенциальная энергия сравнивается. Этим объясняются скачки жидкости, текучесть и многие ее свойства. В твердом теле кинетическая энергия много меньше, чем потенциальная, поэтому атомы твердого тела совершают колебания, близкие к состоянию равновесия.

Описывая свойства жидкости, скажем, что состояние у нее более близкое к твердому телу, чем к газу.

Пример 4.1. *При осуществлении фазового перехода жидкость–твердое тело, жидкость–газ получим следующий результат:*

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$\underset{\text{жид. - твердое тело}}{\Delta I} < \underset{\text{жид. - газ}}{\Delta I}$$

— скачки тепла фазового перехода

Под теплотой фазового перехода жидкость–твердое тело подразумевается температура плавления, а под теплотой фазового перехода жидкость–газ — температура испарения.

Скачок теплоемкости:

$$\underset{\text{твердое тело - жид.}}{\Delta C} < \underset{\text{жид. - газ}}{\Delta C}$$

В этом примере твердое тело гораздо ближе к жидкости, чем к газу. Фазовый переход сопровождается скачком теплоемкости. Есть принципиальные характеристики, которыми обладает жидкость и твердое тело, а газ нет.

Пример 4.2. *К примеру, ртуть – тяжелая жидкость. Жидкость можно растягивать, а ртуть можно растянуть на 2-3% и она не разорвется, в газе же это совершенно бессмысленно, поэтому свойства жидкости ближе к твердому телу.*

Первыми экспериментаторами, которые доказали в 1927г, что жидкость своими свойствами ближе к твердому телу, чем к газу, были два рентгенолога Церники (Zernike) и Принс (Prince). Они первые догадались засунуть жидкость в рентгеновскую аппаратуру и посмотреть спектр рентгеновской дифракции.

По классической структуре твердого тела наблюдаем отдельно выраженные дифракционные максимумы, четко прослеживается ближний порядок – расстояние между всеми атомами по всем направлениям, где можно задать четко определенные значения. Также наблюдается дальний порядок, где, например, пятый атом находится на расстоянии $5D_1$, где D_1 – постоянная решетка по этому направлению. Если и то, и другое прослеживается в твердом теле, можно сказать, что у нас имеется ближний и дальний порядки.

А в жидкости образовываются концентрические максимумы, которые говорят о том, что среднее расстояние между молекулами жидкости остается одним и тем же, в жидкости имеется ближний порядок, который определяет энергию взаимодействия между молекулами, энергию потенциального взаимодействия, и существует даже в аморфных телах.

На (Рис. 4.2) видны ярковыраженные по определенному направлению максимумы, которые будут задавать данную структуру для твердого тела. Если построить то же для жидкости, то получится плавная кривая, но с некоторыми особенностям.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

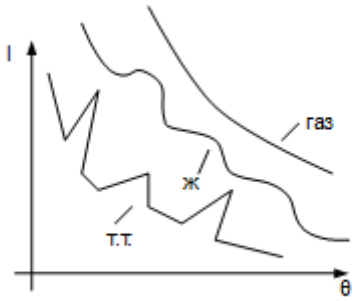

Рис. 4.2. Интенсивность рентгеновского излучения

Расстояние между максимумами будет определять среднее расстояние между молекулами в жидкости. Это доказывает, что в отличии от газа, жидкость как и твердое тело, обладает ближним порядком.

Рассмотрим, как описывать жидкость теоретически. Первая модель жидкости, которую теоретики пытались ввести для описания ее свойств – это *Модель Френкеля*. Допустим, в жидкости есть потенциальный рельеф, связанный с конкретными молекулами жидкости (Рис. 4.3).

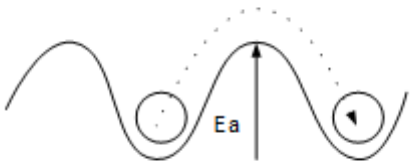

Рис. 4.3. Потенциальный рельеф жидкости

В потенциальном рельефе находится конкретная молекула. Энергию, которая необходима, чтобы молекула перескочила в соседнее состояние, назовем *энергией активации*. Поскольку кинетическая энергия молекул может быть достаточно большой, то можем считать, что этот процесс довольно вероятностный. Время нахождения в этом конкретном состоянии τ будет определяться параметром, характерным для этой жидкости:

$$\tau = \tau_0 exp\frac{E_a}{KT}$$

Чем больше энергия активации, тем молекула может находиться там дольше (бесконечно долго). Когда энергия активации уменьшается, а температура растет, время жизни уменьшается, и жидкость с большей вероятностью будет перескакивать в соседнюю потенциальную яму. Так как при комнатной температуре этот процесс очень вероятен, то процесс происходит постоянно. Этим объясняется ее большая текучесть.

Для расчетов это не самая удачная модель. При ее использовании для некоторых экспериментальных оценок результаты отличались очень сильно. Однако она очень наглядная. Параметры τ и τ_0 определить непросто, так как необходимо говорить об индивидуальных свойствах отдельных молекул для того, чтобы определить в течение какого времени конкретная молекула под номером n находится в этой области жидкости. Для этого существует немного методов. Одним из них является *метод ядерного магнитного резонанса.*

С помощью этих методов было определено τ_0:

$$\tau_0 \sim 10^{-12}$$

Такую величину τ_0 имеет и для воды. Если по этой модели описать, к примеру, лед, то результат будет сильно отличаться: $\tau_л \sim 10^{-5}$.

Силы Ван-дер-Ваальса с коэффициентом $\frac{A}{r^6}$ соответствуют *простой жидкости.* К простой жидкости можно отнести, к примеру, сжиженные инертные газы. Здесь притяжение между молекулами будет определяться силами Ван-дер-Ваальса. Такая жидкость, как вода - сложная, так как структура воды предполагает, помимо сил Ван-дер-Ваальса, довольно сильные водородные связи, и энергия этих связей может превышать силы Ван-дер-Ваальса. Из-за этих водородных связей вода имеет довольно сложную структуру.

Пример 4.3. *К примеру, лед имеет определенную тетраэдрическую структуру. Его структура соответствует структуре кристобалита SiO_2. Имеются тетраэдры, в середине которых находится атом кремния и четыре атома кислорода. Лед имеет точно такую же структуру, причем она определяется именно водородными связями.*

Для характеристики льда применяется понятие корреляционное число, $K = 4$. Если лед аккуратно расплавить, появится вода и выяснится, что структура воды в чем-то повторяет структуру льда. В жидкости сохраняются элементы дальнего порядка. При дальнейшем нагревании это пропадает. Но при этом $K_{ж} \approx 3,9$.

Вода и другие сложные жидкости называются *ассоциированные жидкости.*

Способы для описания ближнего порядка в жидкости

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Ближний порядок можно описывать с помощью корреляционной функции, ее обычно обозначают так $\rho(r,t)$. Мы рассматриваем жидкости только с ближним порядком. Допустим, у нас есть конкретный атом N_1. На расстоянии r от него находится атом N_2 (Рис.4.4). С помощью корреляционной функции можно определить с какой вероятностью атом N_2 находится на расстоянии r от N_1 в элементе объема, который будет равен $4\pi r^2 dr$. Тогда вероятность нахождения будет следующая:

$$f \sim 4\pi r^2 dr \rho(r)$$

Это будет работать для равновесной системы и однозначно подходит к твердому телу, но данная функция носит вероятностный характер и точно определять ее надо отдельно. Данный вероятностный подход оказался более продуктивным.

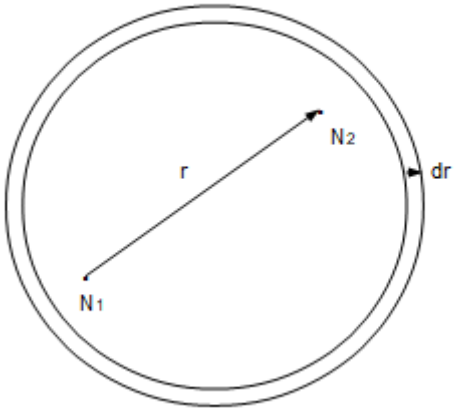

Рис. 4.4. Корреляционная функция

Есть еще одно свойство, которое точно есть у жидкости, но не у газа – это свойство *поверхности жидкости.*

Свойство поверхности жидкости

У твердых тел есть поверхность. Наличие поверхности у жидкости – принципиальное ее отличие от газов. Если молекула находится внутри жидкости, окружена такими же молекулами, между ними действуют силы взаимодействия и она находится в равновесии. Если перетащить эту молекулу на поверхность, то сил практически нет, так как молекулы газа находятся очень далеко. Поэтому на молекулу, находящуюся на поверхности, действует сила, направленная вниз и препятствующая перемещению молекулы на поверхность.

Введем понятие *поверхностное натяжение жидкости* γ – работа, необходимая для того, чтобы увеличить поверхность жидкости на единицу.

$$\gamma = \frac{A}{\Delta S}$$

Этот коэффициент поверхностного натяжения жидкости характеризует энергетическое состояние поверхности жидкости.

Уравнение Гиббса - Гельмгольца:

$$U = F + t\frac{\delta F}{\delta T}$$

Энергия поверхностного натяжения похожа на свободную энергию Гельмгольца.

$$E = \gamma + T\frac{\delta \gamma}{\delta T}$$

Здесь наличие энергии поверхностного натяжения приводит к ряду эффектов, которые присущи жидкости.

Во-первых, чтобы увеличить поверхность жидкости, необходимо совершить некоторую работу. Опишем метод, как экспериментально можно определить γ (Рис.4.5). Допустим, мы берем рамку с пленкой жидкости. С помощью динамометра определяем силу F, с которой мы тянем. Допустим, под действием этой силы F увеличили пленку жидкости на δX. Тогда совершенная нами работа A будет

$$A = f\delta X$$

$$\gamma = \frac{\delta X}{\delta X l}$$

где δX сокращаются. Теперь, зная l, мы можем определить коэффициент поверхности натяжения.

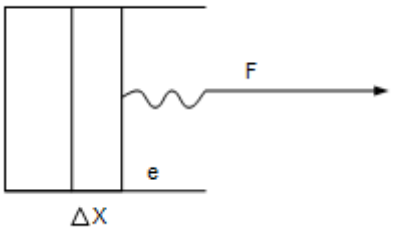

Рис. 4.5. Определение коэффициента поверхности натяжения с помощью динамометра

Первый эффект наличия энергии поверхностного натяжения связан с тем, что под искривленной поверхностью жидкости возникает дополнительное давление. Допустим, есть задача увеличения поверхности жидкости изменяя свойства поверхности

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

на значение dr. Если пренебречь различными объемными свойствами и окружающей атмосферой, то работа совершается против сил поверхности натяжения.

Тогда $A = PdV$. При этом $dV = 4\pi r^2 dr$

С другой стороны

$$A = \gamma dS$$

Как определеить превращение поверхности. Знаем, что $S = 4\pi r^2$, соответственно $dS = S'dr$. Получаем следующее: $dS = 8\pi r dr$.

$$\gamma 8\pi r dr = P4\pi r^2 dr$$

Отсюда получаем величину P от дополнительного давления, которое возникает под искривленной поверхностью жидкости из-за наличия сил поверхностного натяжения.

$$P = \frac{2\gamma}{r}$$

Эта формула называется *формулой Лапласа.*

Наличие такого дополнительного давления под искривленной поверхностью жидкости приводит также к ряду явлений, присущих только жидкости, и не присущих газу. Это *капиллярные явления.*

Если поверхность трубочки смачивается жидкостью (Рис. 4.6), тогда капиллярное явление будет следующим: под действием сил смачивания жидкость в капилляре начнет подниматься, возникающее давление P направлено вверх и обеспечивает подъем. h – высота в капилляре. Здесь $\rho gh = P$. Отсюда можно найти высоту поднятия воды в капилляре h.

$$h\frac{2\gamma}{r\rho g}$$

Другой случай: жидкость не смачивает трубочку, а собирается и не растекается по поверхности. Тогда в той же ситуации при опускании капилляра будет происходить отталкивание (Рис. 4.7).

В таком случае уменьшение высоты h будет вычисляться по той же самой формуле, что и в первом случае. Т.е. капиллярные явления предполагает либо поднятие жидкости на высоту h, либо опускание на ту же высоту h. Жидкость обладает этими уникальными свойствами только в капилляре, если ее вытряхнуть, то подобных эффектов наблюдаться не будет.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

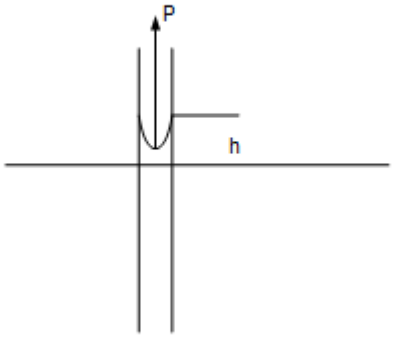

Рис. 4.6. Капиллярное явление, когда жидкость смачивает трубочку

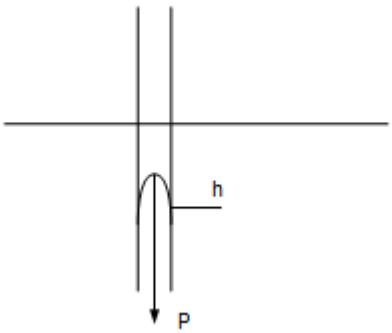

Рис. 4.7. Капиллярное явление, когда жидкость собирается и не растекается по поверхности

Если есть искривленная поверхность жидкости, появляется дополнительное давление, это усложняет или облегчает выход дополнительных молекул при образовании паров. Если пары в замкнутом объеме образуются в жидкости, которая имеет такую сложную поверхность, то получаем следующее выражение:

$$ln\frac{P'}{P} = \frac{2\gamma V_\mu}{rRt}$$

Чем больше γ, тем больше давление паров P', которые здесь возникают. Это соотношение называется *уравнение Кельвина*. Эти свойства поверхности жидкости влияют не только на поверхности, но и на те пары, которые образуются вблизи поверхности жидкости.

Есть разные способы изучать структуру поверхности жидкости, одним из таких методов является *оптический метод изучения поверхности жидкости*. В частности, отражение света от поверхности жидкости.

Был проведен ряд экспериментов. Есть поверхность жидкости (Рис.4.8), если мы пустим луч света под углом ϕ, он будет отражаться и преломляться.

Если $tg\phi = \frac{n_2}{n_1}$ (угол Брюстера), тогда происходит отраженный от поверхности луч должен становиться линейно поляризованным полностью, а преломленный свет будет максимально поляризационным. Когда был проведен этот эксперимент, обнаружили, что этот свет, который должен был быть линейно поляризованным, оказался эллиптически поляризованным. Это связано с тем, что граница между жидкостью и газом имеет сложный характер. Это не резкая граница (а *закон Брюстера* справедлив только для резких границ) и она имеет толщину. Получается отражение про-

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

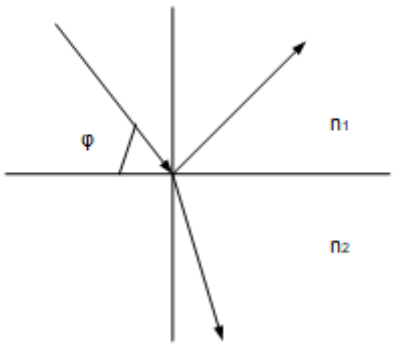

Рис. 4.8. Отражение света от поверхности жидкости

исходит не от плоской границы, а от слоя определенной толщины d и это как раз и меняет характер поляризации.

На основании этого эффекта были созданы *эллипсометры* — приборы, которые используются для изучения тонких пленок. Изучая отражение поляризованного света от тонкой пленки, вводят два параметра поляризации:

$$\Delta = \delta \perp - \delta \parallel \text{ и } \psi = \frac{A \perp}{A \parallel}$$

δ и ψ зависят от толщины пленки d и показателя преломления n. Многие фазы обладают переходными свойствами. Лед обладает очень низким коэффициентом трения. На поверхности льда имеется очень тонкий слой, обладающий переходными свойствами. Даже на поверхности твердого тела имеется переходной слой.

Подходы к созданию теории жидкостей

Формально применим подход, связанный с теорией газов, к теории жидкостей.

$$Z = \int e^{\frac{-H}{KT}} d\Omega$$

$d\Omega$ - элемент фазового объема. $d\Omega = dp_1 ... dp_n dq_1 ... dq_n$.

Применительно к теории жидкости возьмем вместо статистической суммы статистический интеграл. С его помощью можно написать функцию Гельмгольца:

$$F = -KTlnZ$$

Дальше уравнение состояния будет такое:

$$P = -\left(\frac{\delta F}{\delta V})_T\right)$$

Чтобы реализовать этот подход, ннапишем выражение для статистической суммы в явном виде:

$$H = \sum_{1}^{N} \frac{P_i^2}{2m_i} + W_{\text{п}}$$

Теперь подставляем функцию Гамильтона в статистический интеграл.

$$Z = \int_{\Omega} e^{\frac{-H}{KT}} d\Omega = \prod_{i=1}^{N} \int_{-\infty}^{\infty} exp\frac{P_i x^2}{2mKT} dpx \int_{-\infty}^{\infty} exp\frac{P_i y^2}{2mKT} dpy ... \prod_{i=1}^{N} \int_{V} exp\frac{W_i}{KT} dxdydz$$

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 5. Подходы к созданию теории жидкостей

Статистический интеграл для теории жидкости.

$$Z = \int\limits_{\Omega} e^{\frac{-H}{KT}} d\Omega = \prod_{i=1}^{N} \int\limits_{-\infty}^{\infty} exp\frac{P_i x^2}{2mKT} dpx \int\limits_{-\infty}^{\infty} exp\frac{P_i y^2}{2mKT} dpy... \prod_{i=1}^{N} \int\limits_{V} exp\frac{W_i}{KT} dxdydz$$

Первый интеграл берется следующим образом:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{P^2}{2mKT}} dP = \sqrt{2\pi mKT}$$

А второй интеграл зависит от явного вида потенциальной энергии. Ранее рассматривали энергию взаимодействия между двумя молекулами, но не учитывали все остальные варианты взаимодействия, а здесь надо считать общую потенциальную энергию всей системы. Возьмем энергию взаимодействия $W = 0$. Тогда получаем следующее:

$$\int\limits_{V} e^{-\frac{W}{KT}} dV = V$$

В этом случае статистическая сумма Z:

$$Z = 2\pi mKT^{\frac{3N}{2}} V^N$$

Это выражение для идеального газа, когда $W = 0$.

Пишем уравнение и подставляем Z:

$$F = KTlnZ = \frac{KT3N}{2} ln2\pi mKT + KTNlnV$$

Получаем выражение

$$P = \left(\frac{\delta F}{\delta V}\right)_T$$

Т.е. через потенциал свободной энергии мы можем получить уравнение состояния. Теперь необходимо это выражение продифференцировать по объему.

$$P = \frac{KTN}{V} \frac{N - A}{N_A}$$

Получаем знакомое выражение для уравнения состояния идеального газа.

$$PV = \nu RT \tag{5.1}$$

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$R = KN_A$$
$$\nu = \frac{N}{N_A}$$

Возможность данного метода: при любой системе можно использовать потенциалы и через статистическую сумму получить уравнение состояния.

$$Z = Z_{\text{ид.газа}} \int_V e^{-\frac{W}{KT}} dV \tag{5.2}$$

где W связана со значением потенциальной энергии.

Интеграл $\int_V e^{-\frac{W}{KT}} dV$ называют *конфигурационный интеграл*, так как потенциальная энергия системы очень сильно зависит от конфигураций молекул. Задача сводится к тому, чтобы взять этот конфигурационный интеграл.

$$W = \frac{A}{R^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

Проблема: если подставить значение энергии в интеграл и попытаться его взять, то из-за части, связанной с отталкиванием $\frac{A}{R^{12}}$, интеграл будет расходиться. Поэтому обычно берут только часть, связанную с притяжением $\frac{B}{r^6}$. Это связано с тем, что при малых значениях r данный интеграл расходится и не берется.

Учитывались потенциал только двух молекул и r – расстояние между этими молекулами. Перейдем к общей энергии взаимодействия всей системы. *Задача многих тел* не решается такими аналитическими математическими способами. Здесь используются разные приближения. Сложность состоит в следующем: допустим, у нас уже три тела, их потенциальная энергия

$$W_3 \neq W_{12} + W_{13} + W_{32}$$

так как между ними нелинейное взаимодействие. Невозможно свести всю потенциальную энергию к потенциальной энергии попарных взаимодействий. Существуют разные подходы к решению этой задачи. Наиболее популярный – *метод вириальных разложений*

Метод вириальных разложений

Физический смысл этого метода сводится к тому, что всю энергию взаимодействия системы рассматриваем как попарные взаимодействия.

1 приближение:

$$W = \sum W_{ij}$$

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

2 приближение: все N молекул разбиваем на тройки и получаем:

$$W = \sum W_{ijk}$$

3 приближение: мы разбиваем N молекул на четверки и получаем, соответственно:

$$W = \sum W_{ijkl}$$

Этот подход и называется *методом вириальных разложений.* Уже постепенно приближаемся к реальному значению энергии. В пределе получим реальную энергию взаимодействия. Данный подход оказался довольно продуктивным для описания и реальных газов в том числе.

Введем следующее обозначение

$$e^{-\frac{W}{KT}} = f_{ij} + 1 \tag{5.3}$$

Таким образом мы получаем выражение для статистической суммы:

$$Z = 2\pi mKT^{\frac{3N}{2}} \prod (1 + f_{ij})$$

$$Z = Z\left(1 + \sum_{f_{ij}} f_{ij} + \sum_{ij}\sum_{kl}\sum_{mn} f_{ij}f_{kl}f_{mn} + \ldots\right)$$

$$Z = Z_{\text{ид.газа}}\left(V^N + \frac{N(N-1)}{2!}V^{N-1}\int f_{12}f_{23}f_{31}dV\right)$$

Дальше, исходя из полученного результата, пишем следующее:

$$F = -KTlnZ$$
$$P = \left(\frac{\delta F}{\delta V}\right)_T$$

Таким образом мы можем получить уравнение Ван-дер-Ваальса.

$$PV = RT\left(1 + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \ldots\right) \tag{5.4}$$

Современные физики не ставят задачу получить аналитически точные выражения, каждый из коэффициентов считается численным методом. То, что получилось, в какой-то степени описывает уравнение состояния жидкости, но в очень слабых пределах. Во-первых, это простые жидкости, сюда не вводим ни водородные связи, ни какие-то другие более сложные взаимодействия. Во-вторых, температурный интервал довольно ограничен. И не учитываем функцию отталкивания.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Метод Кирквуда - Грина - Боголюбова

Существуют и другие современные подходы. Основной недостаток предыдущего подхода: не учитываем того факта, что каждая конфигурация распределения имеет определенную вероятность реализации. Т.е. мы должны задавать вероятность каждого состояния системы (вероятность каждого распределения системы).

Введем функцию $G(r_1, r_2, r_3, t)$, которая показывает, что одна молекула будет в точке с радиусом r_1, вторая с радиусом r_2, третья с радиусом r_3, в момент времени t — это функция вероятности.

$G_1(r_1, t)$ - одинарная функция Грина

$G_2(r_1, r_2, t)$ - бинарная функция Грина

$G_3(r_1, r_2, r_3, t)$ - тернарная функция Грина

Математически это непростая задача, поэтому применяют упрощения. Не имеет значения, где находится каждая молекула. Важно, чтобы они находились на определенном расстоянии. С этой целью делают определенные допущения при реальных расчетах. Кирквуд делает следующее предположение:

$$G_3(r_1, r_2, r_3, t) \approx G(r_1, r_2, t)G(r_2, r_3, t)G(r_3, r_1, t) \approx G(r_{12}, t)G(r_{23}, t)G(r_{31}, t)$$

Таким образом, от тернарной функции мы перешли к бинарной, а потом к корреляционной функции, которая нам дает информацию: какова вероятность того, что вторая молекула находится на расстоянии r от первой. Эти методом тоже рассчитывают коэффициенты.

Выражение уравнения состояния через функцию Грина (здесь берем упрощенную функцию) с учетом вероятностей конкретных распределений:

$$PV = 1 - \frac{2\pi}{3VKT} \int \frac{dW_{rij}}{\delta r} G(r_{12}) r^3 dr$$

Сюда уже входит вероятностная функция, которая оценивается в разной степени приближения. Начинается численный расчет.

Метод Монте - Карло

Сложность применения функции Грина состоит в том, что мы должны знать конфигурацию и рассчитывать ее с учетом вероятности ее реализации. Метод Монте - Карло появился с развитием компьютерной техники, его предложил Джон Нейман. Суть метода: необходимо рассчитать какую-либо величину, которая является функцией положения всех N молекул $f(r_1, r_2, r_3, ...r_n)$. Для того, чтобы это рассчитать, необходимо свободным образом распределить молекулы и задать определенную конфигурацию.

Обычно при расчетах используют кластерное приближение до 100 молекул, рассматриваются все возможные конфигурации методом случайных чисел этих 100 молекул, для них считается вероятность каждой конфигурации и вероятность потенциальной энергии для каждой конфигурации. Зная потенциальную энергию можно рассчитать уравнение состояния для каждой конфигурации. Отсюда модно определить конкретную характеристику. Этот метод был создан в 1947 году, когда появились компьютеры.

Здесь каждое распределение является равновесным. Иногда возникает задача рассмотрения фазового перехода, приближения к какому-то состоянию. Тогда используется *динамический метод* – разновидность метода *Монте - Карло*. Его смысл состоит в том, что мы должны приблизиться к какому-то равновесному состоянию, тоже задается кластер из порядка сотни молекул и для каждой молекулы пишем второй закон Ньютона.

$$\frac{dx_i^2}{dt_i^2} = f_i = -\frac{\delta W_i}{\delta x} \tag{5.5}$$

Сила представляется как производная от потенциальной энергии. Пишем уравнения для всех молекул кластера и, задавая разные конфигурации, получаем приближение к какому-то определенному состоянию. Это тоже численный метод, но уже появляется зависимость от времени, изменяется координата.

Во всех этих методах было сделано очень много допущений. И в итоге все-равно пришли к численным методам, поэтому аналитически уравнение состояния жидкости никто не получил. В итоге все свелось к тому, что используют эти постепенные подходы, приходят к численным расчетам и рассчитывают конкретные параметры для этой жидкости.

Структура твердого тела

Вопрос о структуре твердого тела очень важен, так как есть принципиальные отличия от жидкости, которая, как правило, имеет только ближний порядок и особой структуры не имеет. В твердом теле гораздо более разнообразные связи и здесь, конечно, система расположения молекул более сложная.

Типы связей, существующие в твердом теле

1) Ионная

Это самая прочная связь, на много порядков превышает силы Ван-дер-Ваальса. Характерным примером ионной связи будут ионные кристаллы, к примеру, кристалл LiF.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Структура лития

$$Li - 1S^2 2S^1$$

Структура фтора

$$F - 1S^2 2S^2 2p^5$$

При образовании ионной связи электрон лития с энергией активации переходит на более высокую p-оболочку фтора. В итоге образуется:

$$Li^+ \to 1S^2$$

По сути получается структура гелия He, а фтор будет иметь структуру неона Ne:

$$F^- \to 1S^2 2S^2 2p^6$$

Кристалл характерен тем, что происходит полный переход электрона от одного иона к другому. Если описать потенциал взаимодействия в этом случае, то энергия потенциального взаимодействия будет складываться из энергии притяжения между молекулами и энергией отталкивания.

$$W = -\frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{\alpha}{r_i j^n} \tag{5.6}$$

где r_{ij} - расстояние между ионами в равновесном состоянии. График будет похож на график для сил Ван-дер-Ваальса, но там было r_{ij}^6, а здесь r_{ij}. Это связано с тем, что здесь реализуются гораздо более сильные соединения. Силы отталкивания очень сильно зависят от конфигурации электронных облаков, от типа орбиталей и определяются для каждой пары взаимодействующих атомов константами α, которые называются *константы Моделунга*. Их определяют экспериментально для разных типов ионных кристаллов. n чаще всего, как и в случае отталкивания между молекулами жидкости, равно примерно 12. Хотя при рассмотрении более сложных задач могут брать и 11 и 10, но 12 чаще всего.

2) Ковалентная связь

Значимым примером этой связи является кремний, он имеет следующую структуру:

$$Si \to 1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3p^2$$

Кремний четырехвалентен, имеет идеальную тетрагональную структуру. На внешней оболочке находятся $2S$ и $2p$ электрона, которые энергетически разные, но при образовании кристаллов происходит выравнивание и гибридизация орбитали. На

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

(Рис. 5.1) показана структура кремния. Центральный атом кремния окружают четыре других атома кремния. Корреляционное число равно четырем, $K = 4$. В направлении каждой связи идут Sp - гибридные орбитали. Перекрывание осуществляется по максимуму этих орбиталей. Таким образом, идет Sp^3 - гибридизация. Цифра 3 обозначает, что это объемная гибридизация - трехмерная.

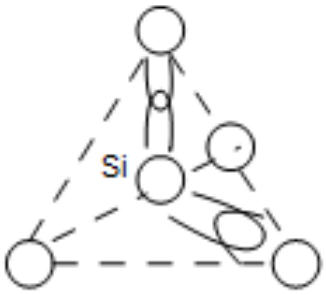

Рис. 5.1. Структура кремния

Прочность данной связи определяется степенью перекрывания гибридных орбиталей – чем больше степень перекрывания, тем прочнее связь. Однако эта связь раза в два слабее, чем ионная.

3) Металлическая связь

Реализуется чаще всего в металлах. Теоретически описывается *моделью желе*. Есть ионный остов, окруженный желе из электронных облаков. Для описания вводится среднее значение электронной плотности. Получается размазанное взаимодействие электронов во всем пространстве с эффективным полем всех ионов. Отсюда находится потенциальная энергия взаимодействия, которая еще меньше, чем для ковалентной связи, но тоже приводит к образованию металлических кристаллов. Модель желе, которая описывает металлическую связь, приводит к образованию совершенных твердых тел.

4) Водородная связь

К примеру, если взять такое твердое тело, как лед, то там, в основном, сила взаимодействия между отдельными атомами определяется водородной связью, хотя тоже есть силы Ван-дер-Ваальса, но именно водородная связь в несколько раз больше и определяет энергию потенциального взаимодействия льда. Т.е. тоже образуется довольно совершенное твердое тело при том, что водородная связь гораздо слабее, чем металлическая, ковалентная или ионная.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

5) Связь Ван-дер-Ваальса

Пример – молекулярные кристаллы. Несмотря на специфичность связи молекулярных кристаллов гораздо больше, чем ионных и других вместе взятых, так как под ними подразумевается довольно широкий класс веществ, к примеру, различные благородные газы в твердом состоянии, многие биологические объекты.

Твердым состоянием обладает довольно широкий класс веществ, причем разброс энергий связи может исчисляться сотней раз от ионной связи, до слабой Вандер-Ваальсовой связи. Все это приводит к образованию твердых тел, но с разной степенью совершенства. В твердых телах в идеале атомы занимают фиксированное положение и с ростом температуры совершают колебания все с большей амплитудой вблизи положения фиксированного равновесия. В идеале, если колебания малы, ими можно пренебречь и описывать структуру твердого тела как упорядоченную структуру.

В твердом теле существует и ближний порядок, который определяется энергией взаимодействия, и дальний порядок. Отличие ближнего порядка от дальнего рассмотрим на примере.

Возьмем ионный кристалл натрий - хлор или литий - фтор. Они имеют идеальную структуру. Если у нас есть дальний порядок, мы строим общий кристалл по всем направлениям. Мы можем сказать, что ближние молекулы находятся на определенном расстоянии, а третьи молекулы находятся на расстоянии $3d$ от них. d - постоянная решетки по данному направлению (Рис. 5.2).

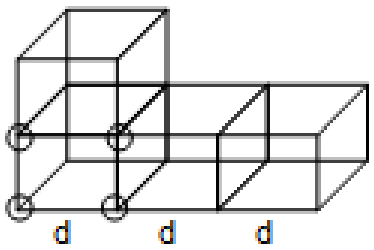

Рис. 5.2. Структура ионного кристалла

В жидкости есть только ближний порядок. Если взять расплав соли, то ближний порядок сохранится, но мы не сможем найти расстояние между двумя атомами, мы будем искать среднее расстояние. Если расплавить поваренную соль, то расстояния между атомами будут примерно те же самые, что и в кристалле поваренной соли. Поскольку какие-то связи будут растянуты, какие-то напряжены при образовании

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

аморфной структуры, то это расплавленное состояние кристалла является неравновесным. С течением времени любое аморфное твердое тело будет превращаться в кристалл. Поэтому такое неупорядоченное твердое тело является нестабильным.

Основные подходы к описанию кристаллов

Эффективным методом изучения кристаллической структуры является рентгеновский метод. Для жидкости получается неупорядоченая система, для твердого тела система рефлексов, которая имеет симметрию, которую можно наблюдать на лауэграмме.

Лауэграмма – облучение вещества непрерывным рентгеновским спектром в определенном диапазоне, в результате чего получаем панорамную картинку, из которой можно сделать вывод о симметрии этого кристалла, где четко будут видны оси симметрии. Они могут быть разного порядка и разной структуры.

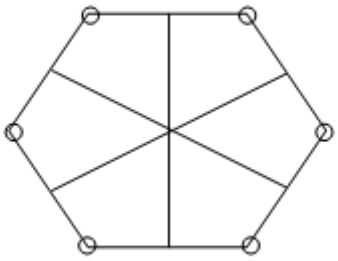

Рис. 5.3. Оси симметрии кристалла

Допустим, с помощью рентгеновского метода получаем следующую картинку (Рис. 5.3). Обозначим оси симметрии $n = 6$. Число описываемых осей называется *порядком симметрии*, в данном случае симметрия 6-го порядка. Для того, чтобы описать различные виды кристаллов, вводят понятие *элементарной ячейки*. В ранее рассмотренном примере *NaI* была элементарная система в виде прямоугольника, которую мы транслировали на весь объем кристалла, чтобы увидеть ее объем.

Есть такой подход для описания твердых тел: с помощью решеток *Браве* можно описать структуру любой элементарной системы. Всего имеется 12 решеток Браве. Этим способом можно получить любую ячейку, но не простым переносом (ретрансляцией), а более сложным отображением, например поворот каждой решетки, вкладывание решетки в другую, трансляция и поворот, поворот происходит либо вокруг какой-либо оси симметрии, либо вдоль другой плоскости.

Трансляция решеток не просто линейная трансляция, это довольно сложный процесс. Но с помощью решеток Браве можно описать любые процессы, связанные с твердотельным структурами.

Методы изучения твердого тела

Остановимся на рентгеновском методе.

Для того, чтобы изучить новое вещество, его структуру, применяются несколько методов:

Метод Лауэ

Берется вещество и облучается сплошным рентгеновским спектром и получается Лауэграмму. Из симметрии получаем по каждому направлению получаем следующее:

$$2d\sin\theta = m\lambda,$$

где d - постоянная решетки по одному из направлений. Появление черных пятен на лауэграмме связано с дифракцией рентгеновских лучей, они отражаются по разным направлениям. По каким-то происходит усиление, по каким-то ослабление рентгеновских лучей.

Допустим, получилась симметрия шестого порядка, и мы определяем расстояние между соседними атомами по каждому из направлений осей. Причем из этих условий мы определяем панорамную картину и порядок симметрии. Дальше стоит задача точно определить постоянную решетки по каждому из направлений.

Метод качаний и вращений

В исследуемой структуре используется рентгеновский луч, рентгеновское излучение с фиксированной длинной волны $\lambda = const$. Помещаем изучаемую решетку на некоторой плоскости и начинаем вращать относительно этой плоскости на угол α — очень малый угол. Покачивая образец относительно оси, либо вращая, добиваемся положения с учетом угла, точно фиксируются резкие максимум, т.к у нас $d - const$ и $\lambda - const$, в соответствии с условием Лауэ. Подбирая и вращая образец можно определить d по каждому направлению симметрии.

Гониометрический метод

Используется, когда имеется нечеткая симметрия и нет возможности придумать решетку, определить элементарную ячейку. Когда сложно определить структуру вещества, возникает необходимость, когда приходится анализировать до 10^5 отражений (средняя белковая молекула). Для того, чтобы оценить как это все сосредоточенно в

пространстве, нужно знать не только их положение в пространстве, а также интенсивность импульса в этом направлении. Для выявления структуры таких веществ применяется мощная вычислительная техника.

Проблема: чтобы получить рентгеновскую картину, необходимо иметь довольно большой объем вещества диаметром порядка микрона, чтобы рентгеновский луч проходил один, а лучше несколько микрон, чтобы получить то, о чем писалось выше.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 6. Методы исследования твёрдого тела

Наиболее важным методом в изучении структуры твердых тел остается *рентгеновская угловая дифракция*. Недостатком этого метода является то, что при изучении какого-либо вещества длина пробега рентгеновских лучей в этом веществе должна быть несколько микрон. Довольно часто важно изучать поверхностные свойства каких-то объектов. Далее будут рассмотрены методы поверхностных свойств твердых тел, хотя они отражают и общую структуру твердого тела в том числе. Существуют разные подходы, первый из них связан с рентгеновскими исследованиями.

Если есть какая-либо поверхностная структура и интересно посмотреть тонкий предповерхностный слой, или, допустим, имеется пленка, свойства, которой хотим изучить (толщина пленки $10 \div 100$ нм).

Методы изучения твердых тел

Метод малоугловой рентгеновской дифракции

Один из подходов к изучению таких тонких поверхностных слоев называется *метод малоугловой рентгеновской дифракции* (МРД).

$$2d \sin\theta = m\lambda \tag{6.1}$$

где d — постоянная решетки между атомами, которые входят в состав структуры, $\sin\theta$ — угол, под которым наблюдаем рентгеновское рассеянное излучение, m — порядок интерференции и $m = 0, 1, 2$. λ - длина волны рентгеновского излучения. Чтобы набрать необходимый путь внутри вещества, можно использовать лучи, которые падают под очень малыми углами $\theta \leqslant 1 - 2^\circ$. В этом случае луч проходит внутри пленки или внутри поверхностной фазы достаточно большое расстояние, и можно получить сигнал (Рис. 6.1). Но, изучая поверхность любого вещества, очень большое влияние оказывает шероховатость поверхности.

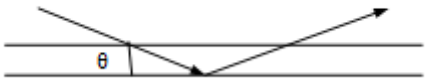

Рис. 6.1. метод малоугловой рентгеновской дифракции

Возьмем гладкую поверхность – кремний. Ее получают следующим образом: сначала идет механическая обработка до определенной степени чистоты (11 класс чисто-

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ты обработки поверхности), потом осуществляется химическое травление. Но даже при такой полировке поверхности она имеет структуру как на (Рис. 6.2).

Рис. 6.2. Структура поверхности после полировки

Толщина уступов на поверхности примерно 5 нм. А если стоит задача изучать пленку толщиной порядка 10 нм, то становится неясно, что мерить. Луч будет задевать различные фазы поверхности и информация будет получаться странная. Чтобы изучить поверхностный слой, необходимо взять идеально гладкий образец. Делать его необходимо в высоком вакууме с помощью так называемого аргонового травления, тогда можно получить практически идеально ровную поверхность. Уступ уже будет соизмерим с межатомным расстоянием примерно 0,1 нм. Тогда можно применить метод малоугловой рентгеновской дифракции. Однако надо учесть, что этот метод очень дорогой, поэтому этот метод рассматривают как способ для фундаментального исследования свойств, но никак не метод рутинного изучения.

Дифракция медленных электронов *LEED*

Есть камера, в которой создан достаточно хороший вакуум 10^{-10} мм ртутного столба (Рис. 6.3). Внутри находится источник электронов (электрод) и объект, который собираемся изучать. Между источником электронов и анодом прикладываем напряжение U для того, чтобы придать электронам необходимую энергию и скорость. Этот метод основан на том, что электроны выбиваются из катода, доходят до объекта, рассеиваются от него, происходит их дифракция. И наблюдаем ту же картину, что и от рентгеновских лучей. Электроны бомбардируют экран и вызывают свечение, что фотографируют, и на компьютере выдается картинка. Данный метод называется *дифракцией именно медленных электронов*, так как напряжение подается небольшое: до 100В.

В этом методе применяется энергия электронов до 100эВ. Дифракция в принципе возможна, так как каждая частица обладает свойствами волны и им можно приписать длину волны Де Бройля.

$$\lambda_{\text{Д-Б}} = \frac{H}{\sqrt{2m\mathcal{E}}}$$

где H - это постоянная планка, m - масса электронов. Электроны и их длина волны будут соответствовать нескольким постоянным решетки, и можно наблюдать

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

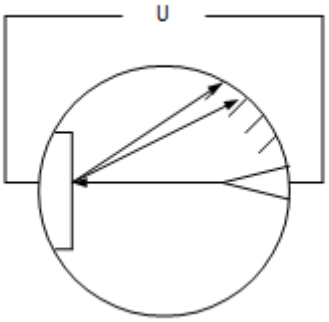

Рис. 6.3. Дифракция медленных электронов

дифракционную картину. Получается, что проникновение в вещество происходит на расстоянии порядка нескольких нанометров. По сути, это единственный метод, который позволяет изучать поверхностную фазу вещества.

Недостаток метода: нужен очень высокий вакуум, иначе пучок электронов будет взаимодействовать с атомами и не дойдет до изучаемой поверхности. Изучать какие-либо биологические объекты невозможно. Этот метод применяют для изучения настоящих твердотельных прочных кристаллов. Впервые удалось изучать свойства поверхности: изучать свойства поверхностных атомов, получить их структуру. Метод дифракции позволил доказать, что структура расположения атомов на поверхности всегда отличается от структуры расположения атомов в объеме.

Метод электронной микроскопии

Здесь применяются другой подход, при этом энергия электронов довольно большая $E \sim 10$кэВ. Длина волны очень короткая, при этом $\lambda << d$. Такой пучок электронов при прохождении через твердое тело ведет себя практически как обычный световой пучок при прохождении препятствия.

Если имеется достаточно тонкий слой вещества (Рис. 6.4), то пускаем пучок электронов, который свободно проходит там, где атомов нет и на светящемся экране видим картинку распределения электронов.

Недостаток метода: можем изучать только пленки достаточно малой толщины. Если пользоваться методом на отражение света, то чувствительность метода снижается. Чтобы измерить толстый образец, в нем делают выемку и изучают прохождение пучка в тонком месте. Потом делают в другом месте и смотрят, как атомы образца распределятся. Разрешающая способность этого метода до 5 $\mathring{A}$.

В отличии от дифракции медленных электронов, мы просвечиваем конечную фазу вещества и получаем картинку при использовании довольно энергичного пучка.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

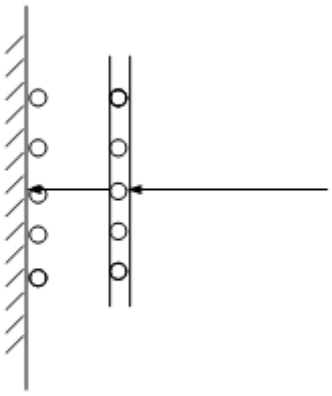

Рис. 6.4. Метод электронной микроскопии

Недостатком всех электронных методов является то, что электронный пучок может привести к заряжению нашей структуры, и все последующие эксперименты будут отличаться от предыдущего.

Полевая электронная эмиссионная микроскопия *PEES*

Идея метода: есть вакуумированная камера с металлическим острием и светящимся экраном (Рис. 6.5). Вакуум 10^{-10} мм ртутного столба. R – радиус сферы, r – радиус острия. Прикладываем большое напряжение между катодом и анодом (экран), возникает довольно большое поле, причем его напряженность резко возрастает вблизи острых поверхностей.

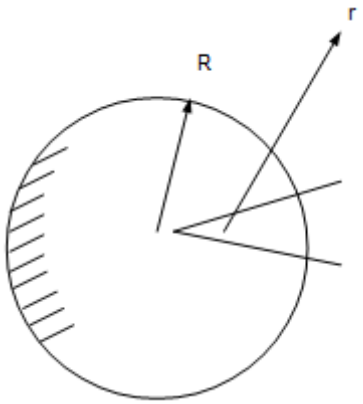

Рис. 6.5. Полевая электронная эмиссионная микроскопия

$$E = \frac{V}{Kr} \tag{6.2}$$

где r – размер острия, $K - const \sim 5$. Реально острие может быть $\sim 10^3 \overset{\circ}{A}$. Это поле

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

должно вызвать выход электронов с поверхности данного тела (острия), электроны летят на экран, он светится. Видим картину распределения электронной плотности на поверхности (т.е. расположение атомов на поверхности). Чтобы электроны выходили из катода необходимо подать поле соизмеримое с внутриатомным полем.

Напряженность поля внутри атома:

$$E = 10^9 \sim 10^{10} \frac{B}{M}$$

Если подавать такую напряженность, тоэлектроны гарантированно будут выходить из этого вещества. В этом случае электроны летят на экран, светятся, и мы получаем увеличенную картину.

Полевая ионная микроскопия *FIS*

Геометрия этого метода похожа на геометрию предыдущего, но здесь мы прикладываем такие поля, при котором уже происходит выход атомов из данного острия. Выходят заряженные ионы, они достигают поверхности и мы видим светящееся изображение картины расположения ионов. Но здесь напряженность поля будет больше:

$$E = 10^{10} \sim 10^{11} \frac{B}{M}$$

Данный метод является сильноразрушающим, и он имеет те же недостатки, что и метод электронной микроскопии. Для его дальнейшей модификации стали применять другой метод. Можно поместить внутрь камеры благородный газ энергия ионизации которого меньше, соответственно требуется меньшее поле, чтобы ионизировать атомы.

Эти методы были изобретены в середине 20-го века. С их помощью увидеть отдельные атомы удалось впервые.

Сканирующая туннельная микроскопия

Представим себе поверхность какого-либо вещества, острие (электрод), подается напряжение, включается прибор для измерения тока (Рис. 6.6). Катодом является поверхность данного вещества. В этом случае, если есть вакуумный зазор, то классический ток не пойдет. Но если зазор достаточно маленький, то может пойти туннельный ток. Электрон может проходить через барьер (d - толщина барьера), на него попадает электрон с энергией E. И вероятность прохождения этого барьера будет:

$$D \sim exp - \sqrt{2d(V-E)} \tag{6.3}$$

Прозрачность барьера пропорциональна толщине барьера и его высоте. Величина туннельного тока пропорциональна не только прозрачности барьера, а также будет

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

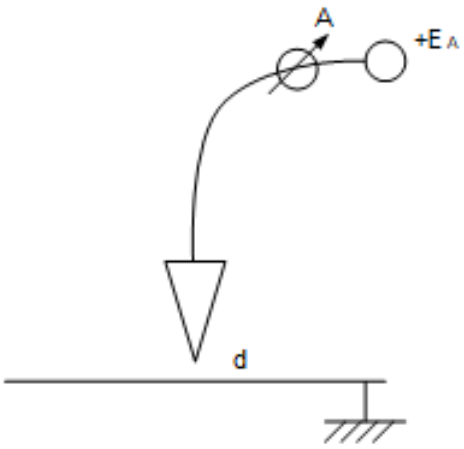

Рис. 6.6. Сканирующая туннельная микроскопия

зависеть от того, имеются ли какие-то электронные состояния. В этом состоит недостаток данного метода.

Представим реальную поверхность, она имеет шероховатость (Рис. 6.7). Допустим, был установлен режим постоянного тока. Образуется перепад напряжения, устанавливается кварцевый кристалл. Если ток уменьшается, это эквивалентно перепаду напряжения, которое подается на этот кристалл и острие немного опускается. И наоборот, если увеличивается ток, то подается сигнал и игла немного отодвигается. В этом случае игла двигается вдоль поверхности и на экране поверхности описывает кривую, связанную с рельефом поверхности. Это было бы хорошо, если бы величина тока определялась только расстоянием d. Но поскольку ток зависит еще и от электронной плотности, то получаем картину с двумя неизвестными. То, что рисует игла, проходя по поверхности, может быть связано и с реальным понижением рельефа поверхности, и с изменением электронной плотности.

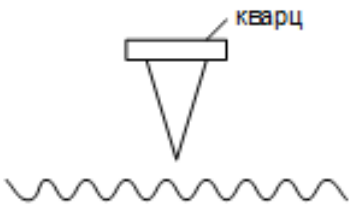

Рис. 6.7. Сканирующая туннельная микроскопия

Второй недостаток связан с тем, что туннельный ток пойдет только между прово-

дящими структурами, т.е. исследуемая поверхность должна хорошо проводить ток. Если это будет диэлектрик, то ток уже не пойдет.

Атомная силовая микроскопия

Аналогично, но в дополнение помещается гибкая пластинка, и измеряется не ток, который идет, а сила притяжения между острием и поверхностью (Рис. 6.8). Деформация пластинки фиксируется или с помощью кварца, или с помощью лазерного пучка. Если появляется притяжение к поверхности, то упругая пружинка, находящаяся также в конструкции, будет деформироваться и сигнал, полученный от кварца или счета электрического пучка будет преобразоваться в электрический сигнал, и на экране мы видим изменения изгиба пластинки. В конечном итоге мы фиксируем силу притяжения к поверхности.

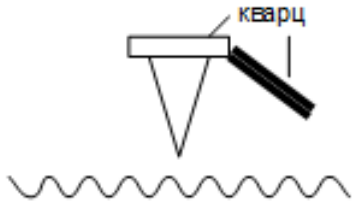

Рис. 6.8. Атомная силовая микроскопия

Сила притяжения непосредственно зависит от того, какой атом расположен непосредственно под острием. Здесь мы фиксируем взаимодействие с конкретным атомом. Чтобы получить более объективную картину для современных приборов, можно включать режим атомной силовой микроскопии и режим туннельной микроскопии. Тогда можно определить, что связано с изменением электронной плотности, а что связано с изменением расстояния между иглой и поверхностью. С помощью этих методов можно рассматривать даже некоторые биологические объекты.

Эти методы изучения поверхности позволяют получить довольно наглядные представление о кристаллической структуре, о свойствах поверхности. Но здесь не учитываем следующее: мы считаем, что расположение атомов на поверхности задается и фактически не меняется. Но в природе таких идеальных поверхностей мало. Кристалл характерен тем, что есть некоторое положение атомов, которое совершает колебания вблизи положения равновесия, т.е. в кристалле возникают колебательные процессы, поэтому картина размазывается. На свойства любого кристалла оказывает влияние наличие тепловых движений, тепловых процессов в этом кристалле. Тепловое движение можно рассматривать как дефект кристалла, так как мы уходим от его идеальных свойств и переходим к дефектным структурам.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Понятие о фононах

Мы переходим от идеальных кристаллов к реальным. Чтобы пояснить, что такое фононы, рассмотрим модель. Фононы связаны с колебаниями кристаллической решетки.

У нас есть отдельные атомы, связь между ними обозначим, как пружинку (Рис. 6.9). Допустим, есть ориентир, от которого мы отсчитываем положение этих атомов ξ. А атом имеет координату xi_n, следующий атом имеет координату ξ_{n+1}, а атом до xi_n будет ξ_{n-1}. Происходят колебания, расстояние между молекулами меняется. Найдем, какая сила будет действовать на этот атом.

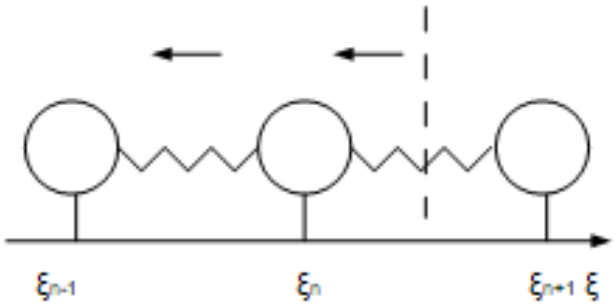

Рис. 6.9. Модель фононов

$$F_{n,n+1} = \kappa(\xi_{n+1} - \xi_n),$$
$$F_{n,n-1} = \kappa(\xi_{n-1} - \xi_n),$$

где κ - жесткость системы. Суммарная сила будет такая:

$$F_n = \kappa(\xi_{n+1} + \xi_{n-1} - 2\xi_n)$$

Здесь важно то, что в выражение для силы, действующей на n-ю частицу, входит координата и этой частицы, и соседних частиц.

Можно написать второй закон Ньютона:

$$m\xi_n = \kappa(\xi_{n+1} + \xi_{n-1} - 2\xi_n$$

Необходимо написать n уравнений для каждой частицы, где столько же неизвестных, и из-за наличия такого взаимодействия координата ξ_n будет меняться.

$$\xi_n = \xi_0 e^{i(-Kn\xi)}$$

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

где ω - частота возникающих колебаний (частоты могут иметь определенный спектр), K - волновое число.

$$K = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Такие волны идут вдоль этой цепочки в кристалле. Если кристалл будет конечный, допустим, в кристалле N атомов, тогда колебательная волна дойдет до края кристалла и отразится. В таком случае возникает стоячая волна. В ней есть узлы, где колебания не совершаются есть пучность, их расположение связано с симметрией этого кристалла.

Допустим, a - расстояние между атомами, тогда общая длина цепочки L будет:

$$L = Na$$

Возникают колебания, но они могут быть только на определенных частотах, когда вдоль L укладывается целое число полу волн. В таком случае:

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \sin \frac{Ka}{2}$$

Стоячие волны возникают, когда частоты принимают максимальное значение, а это происходит, когда $\sin$ принимает значение единицы. Т.е. K равняется следующему:

$$K = \frac{\pi n}{Na} = \frac{\pi n}{L}$$

Т.е. возникают различные длины волн, на них возникают стоячие волны, и кристалл будет колебаться. При этом присутствуют все возможные типы стоячих волн. Будут происходить разные колебания, с разными частотами, а скорость длины волны будет одна и та же. Этот набор частот определяет *фононный спектр* данного кристалла.

Фонон – квазичастица, его энергия будет:

$$E_{\Phi} = h\nu \tag{6.4}$$

Данные частицы отвечают за многие процессы, возникающие в этом кристалле. Фононы также бывают разные. В примере выше возникают фононы при продольной деформации, распространение волны идет по направлению смещения частиц в этой волне. Такие колебания называются *продольные колебания*, соответствующие фононы называются *продольные фононы* или L *- фононы.*

Если сместить атомы частицы в перпендикулярном направлении, то возникнут поперечные колебания, соответствующие фононы будут называться T *- фононы.*

Возбуждать колебания можно разными способами, и получить колебания более высокой частоты или более низкой частоты. Если взять симметричную систему, состоящую из разных атомов, тогда можно возбудить колебания, сместив атомы в фазе. Тогда колебания будут низкочастотными. А если отдельно сместить маленькие атомы, а отдельно большие, то колебания будут на более высокой частоте. Колебания с более низкой частотой называются *акустические фононы* (А), а с более высокой – *оптические фононы*(О).

Название акустических и оптических фононов связано с тем, на что эти фононные процессы оказывают определяющее влияние.

$$E_{\Phi} = h\nu \sim 0,1\text{эВ} - 0,01\text{эВ}$$

Акустические фононы низкой частоты очень сильно влияют на явления теплопроводности. Теплопроводность, это количество тепла, которое проводят через поперечное сечение, определяется коэффициентом теплопроводности в веществе и градиентом температур.

$$\Delta Q = \chi \frac{\Delta T}{\Delta X},$$

χ – коэффициент теплопроводности, ΔT – изменение температуры, ΔX – расстояние, на котором оно произошло. Коэффициент теплопроводности фактически определяется взаимодействием с фононом. Одни колебания передаются в другие, чем больше амплитуда колебаний, тем больше энергия и тем больше выделяется тепла. Поэтому коэффициент χ определяется свойствами фононов.

$$\chi = \frac{1}{3} C_v \lambda,$$

C_v – фононная теплоемкость. Считаем, что теплоемкость кристалла определяется именно колебательными процессами. U – средняя скорость движения фононов, а λ - длина свободного пробега фононов.

Оптическими фононы называют потому, что они отвечают за *явление дисперсии.* Дисперсия – это зависимость показателей преломления света n от частоты падающего света ν. Эта зависимость связана с тем, что когда свет падает на вещество происходит переизлучение. Электромагнитная волна взаимодействует с электроном, он начинает колебаться, возникают дипольные движения. Т.е. наличие таких колебаний фононов с высокой частотой очень сильно влияет на прохождение света через вещество и в значительной степени определяет явление дисперсии.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Теплоемкость кристаллов

Рассчитаем теплоемкость кристалла. Будем считать, что кристалл объемный, в нем происходят колебания, при этом частицы имеют максимальную скорость. В общем случае, на каждую колебательную степень свободы суммарная энергия будет такая:

$$E = \frac{1}{2}KT + \frac{1}{2}KT$$

Средняя энергия одномерного осциллятора будет KT.

$$U = 3NKT$$

Соответственно теплоемкость кристалла будет определяться так:

$$C_v = \frac{\delta U}{\delta T} = 3NK$$

Если мы возьмем молярную теплоемкость:

$$C_{v,\mu} = 3N_AK = 3R$$

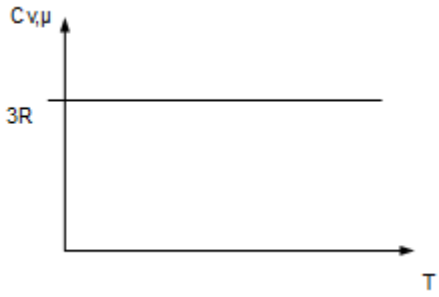

Рис. 6.10. График значения теплоемкости

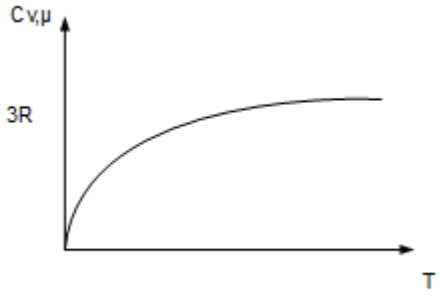

Рис. 6.11. График значения теплоемкости, полученный экспериментально

Получается, что теплоемкость кристалла постоянна и не зависит от температур. График значения теплоемкости будет выглядеть как на (Рис. 6.10).

Если экспериментально снимать зависимость теплоемкости от температуры, тогда кривая будет как на (Рис. 6.11). И только при температуре 300К теплоемкость выходит на постоянное значение.

Закон постоянной теплоемкости при высоких температурах называется *закон Дюлонга - Пти*. То, почему он нарушается при низкой температуре, объясняется фононной теорией теплоемкости. Фононы рассматриваются как квантовый осциллятор, здесь надо учитывать и статистику фононов и их квантовомеханический характер.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 7. Эффект Холла. Сверхпроводимость

Для корректного рассмотрения поведения электронов в твердом теле необходимо рассматривать уже квантовомеханическую модель движения электрона и учитывать взаимодействие этого электрона с ионами кристалла — атомами, которые составляют кристаллическую решетку.

Задача Блоха

Это вопрос о движении электронов в кристаллическом поле. В общем случае можно написать уравнение Шредингера.

$$\hat{H}\,\psi = E\psi \tag{7.1}$$

где ψ – волновая функция для электронов, E – собственное значение энергии, $\hat{H}$ – оператор Гамильтона. Напишем выражение явного вида для оператора Гамильтона:

$$H = \sum_{i=1}^{N}\frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_i\sum_j\frac{e^2}{rij} + V(r_i, R_k) \tag{7.2}$$

где N – число электронов в этой системе. r_i и R_k – значения радиус-векторов для электронов и для отдельных ядер. Т.е. потенциальная энергия кристалла будет зависеть от положения ядер в этом кристалле. Подставляем уравнение Шредингера.

Так как данная задача оказалась неподъемной, появились различные упрощения:

1) *Адиабатическое приближение (Приближение Борна - Оппенгеймера).*

Поскольку $m_{\text{эл}} << M_{\text{я}}$ в этих системах, можно считать, что электрон обегает все полученные орбитали за то время, пока ядро практически не смещается. В этом случае мы можем рассматривать энергию, как движение электронов в поле неподвижных ядер. Получаются две независимые системы.

$$\psi(r, R) = \psi(r)\xi(R) \tag{7.3}$$

Если у нас произведение функций, то из уравнения Шредингера следует, что каждая из этих функций является решением уравнения Шредингера. Сосредоточимся на функции только для электронов $\psi(r)$. Задача свелась к рассмотрению движения электронов в поле неподвижных ядер. Надо учесть, что в выражение для потенциальной энергии входит $\frac{e^2}{rij}$, что показывает взаимодействие всех электронов со всеми остальными электронами. Задача многих тел аналитически нерешаема до сих пор, поэтому необходимо что-то придумать, чтобы ее упростить.

2) *Приближение Хартри - Фока.*

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Заменяется реальное поле, действующее на какой-то электрон каким-либо усредненным полем, которые создают $N-1$ электронов. Потенциал Хартри - Фока в усредненном виде будет зависеть от усредненной координаты поля и от остальных электронов в том числе

$$U_{\text{Ч-Ф}}(r_i) = \sum_{K=1}^{N} \int \frac{e^2 |\psi_K(r')|^2}{|r_i - r'|} dV \tag{7.4}$$

Данный потенциал очень упрощает задачу, так как фактически мы можем задавать электронную плотность и получать усредненное поле.

3) *Зонное приближение.*

Оно заключается в том, что поле, создаваемое ионами и воздействующее на электроны, является периодическим.

$$V(r) = V(r + dn) \tag{7.5}$$

где d – период решетки в простейшем случае, n – целое число, т.е. это периодическое поле (Рис. 7.1).

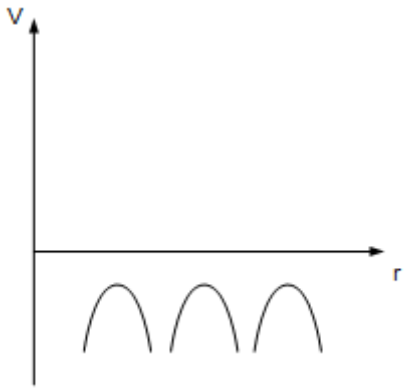

Рис. 7.1. Периодическое поле

Эта картинка показывает следующее: имеется периодический потенциал, должны рассмотреть движение электронов в этом поле периодического потенциала. Когда Блох решал задачу о движении электронов, он предположил два предельных случая. В первом электрон имеют большую энергию и и свободно двигается по кристаллу, практически не замечая потенциального рельефа. Есть усредненное поле Хартри - Фока, которым при малой концентрации электронов тоже можно пренебречь, т.е. по сути, получаем задачу о движении свободного электрона.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

В другом случае электрон имеет малую энергию, фактически он будет локализован и будет отражаться от потенциальных барьеров. Если они будут достаточно широкие, то он скорее всего не будет их проходить или проходить с большим трудом. Есть приближение квазисвободного электрона, когда он имеет большую энергию, а есть приближение квазисвязанного электрона, электрона с малой энергией. Ищем решение сначала для одного вида электронов, потом для второго, общим решением будет сумма этих двух решений.

Имеется зонная структура в твердых телах. Есть области энергии, в которых электрон свободно перемещается - это *зона проводимости*, и есть зоны, где электрон получается связанным - это *валентная зона*. Такой подход к решению проблемы автоматически предполагает и вид решения, при котором в двух областях энергии электрон может свободно перемещаться и может быть связанным.

Зонная модель твердого тела в том виде, в котором пользуемся, это теоретическая уловка, которая позволяет легко рассматривать движение электронов в разных твердых телах.

В общем виде решение уравнения Шредингера не проводится, всегда надо решать конкретную задачу. Если мы рассматриваем квасвободный электрон, тогда решение $\psi(r)$ получаем в следующем виде:

$$\psi(r) = V(r)e^{i,k,r}$$

Это волна электронной плотности, которая накладывается на периодический ход потенциалов. K - волновое число.

$$K = \frac{2\pi}{\lambda},$$

где λ - это волновое число. Здесь действует корпускулярно-волновой дуализм. И если рассматривать электрон как волну, которая свободно распространяется в зоне проводимости, то функция описывается как показано выше. Таким образом, для свободного электрона зависимость энергии E от волнового числа K будет как на (Рис. 7.2).

Если возьмем квазисвязанный электрон, который находится внутри потенциального рельефа, то картина будет более сложная (Рис. 7.3). В точках волнового числа, соответствующих постоянной решетки, будут наблюдаться скачки.

В рамках этой модели, когда мы рассматриваем движение электрона как квазисвязанного, считают $U_{\text{Х-Ф}} << V$. Мы видим, что есть область энергий, в которых энергия электронов меняется почти непрерывно, потом идет запрещенная область

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

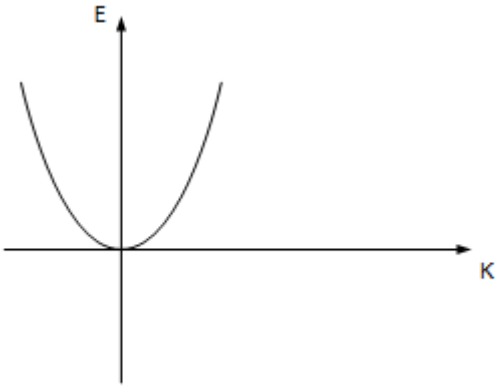

Рис. 7.2. Зависимость энергии от волнового числа для свободного электрона

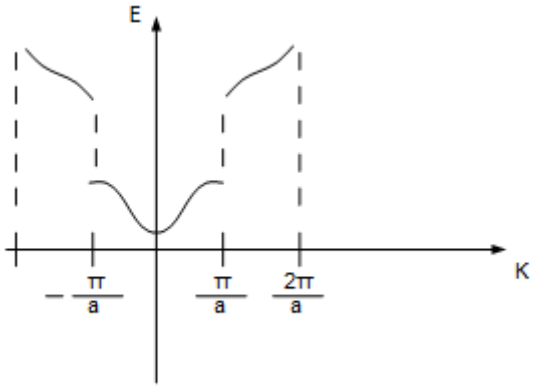

Рис. 7.3. Зависимость энергии от волнового числа для связанного электрона

энергии, потом опять область энергии, которую электрон может принимать. Наличие таких потенциальных барьеров приводит к тому, что энергия электрона с точки зрения квантовой механики начинает приобретать дискретный характер. Появляются области, где она не может существовать. В зависимости от структуры кристалла может быть множество валентных зон, это полностью заполненные валентные оболочки, верхняя зона, которая может быть частично заполнена,это свободная зона. Интересует именно верхняя зона проводимости и самая верхняя из валентных зон.

Зоны, в которых энергия принимает сплошные непрерывные значения называется *зоной Бриллюэна*. Это зона в пространстве импульсов, ее структура может быть довольно сложной и объемной. Значения K могут быть по осям x,y,z разными. В общем случае волновое число K будет такое:

$$K^2 = K_x^2 + K_y^2 + K_z^2$$

Существуют разные трактовки образования границ, где электрон не может иметь

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

энергию. К примеру, электрон интерферирует сам с собой внутри зоны Бриллюэна, и там возникает стоячая волна электронной плотности. Самое главное здесь – существование зон проводимости и валентных зон.

Пример 7.1. *Допустим, у нас есть два изолированных атома, к примеру, водорода. Функции ψ_A и ψ_B условно будут принимать вид, как на (Рис. 7.4).*

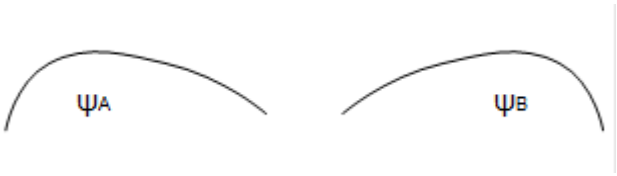

Рис. 7.4. Волновая функция ψ_A и ψ_B

Собственное значение энергии для обоих состояний будет одно и то же. Теперь начнем сближать, они начинают друг на друга влиять и это влияние уже будет зависеть от ориентации спина. Получается, что возможно состояние двух волновых функций (Рис. 7.5).

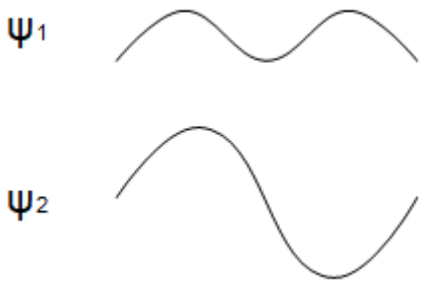

Рис. 7.5. Волновые функции

Здесь ориентация спина в первом случае будет $S = \frac{1}{2}$, а во втором $S = -\frac{1}{2}$. Т.е. при взаимодействии ориентация спина становится важна. Раз имеются две функции, то мы получим два значения энергии. После того, как мы сблизили два атома, у нас образовалось два энергетических уровня, т.е. произошло расщепление одного уровня, причем это произошло в энергетическом поле соседнего атома.

Теперь представим, что у нас не два атома, а N штук (образовался большой массив твердого водорода). Тогда произойдет расщепление на множество подуровней. Получилась целая зона значений энергии, при этом расстояние между подуровнями будет очень маленькое. Так образуются зоны.

Откуда берутся зона проводимости и валентная зона?

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Пример 7.2. *Возьмем классический металл – литий (Li). Одна оболочка у него полностью заполнена, а на второй находится только 1 электрон* $1S^2 2S'$. *У нас есть* $1S$ *состояние с двумя электронами, которые должны иметь разный спин и есть* $2S$ *состояние – более высокое, где один электрон. Дальше начинается расщепление этих уровней. N атомов лития соединяем в один. В обоих состояниях образуется зона с числом N уровней. У нас получилось по N уровней в каждой зоне, но в первом состоянии на каждый уровень приходится по два электрона, т.е. эта зона полностью заполнена. Во втором состоянии будет заполнена только половина зоны, потому что электроны могут попарно распределяться (Рис. 7.6). Получается зона* $2S$ *по сути является зоной проводимости, которая образуется по всему кристаллу. Поэтому литий хорошо проводит электрический ток.*

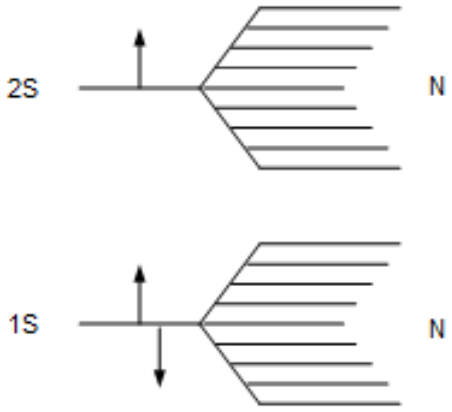

Рис. 7.6. Зонная структура

Пример 7.3. *Возьмем другой кристалл - натрий хлор* $NaCl$. *Здесь ситуация другая, у натрия*

$$Na 1S^2 2S^2 2p^6 3S$$

у хлора

$$Cl 1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3p^5$$

Нарисуем зонную структуру. Когда образуется ионный кристалл $NaCl$, *электрон полностью переходит на* p *состояние. И здесь происходит следующее явление. При этом процессе заряженные и незаряженные состояния имеют разную энергию, нижний уровень поднимается вверх, а верхний опускается вниз. Дальше происходит образование зон, нижняя зона полностью заполнена электронами.*

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Верхняя зона полностью свободна (Рис. 7.7). Это означает то, что образовался кристалл, зонная структура которого предполагает отсутствие свободно перемещения электронов. Чтобы перейти на более высокий уровень нужно преодолеть большую энергию запрещенной зоны. Это называется зонная структура диэлектрика.

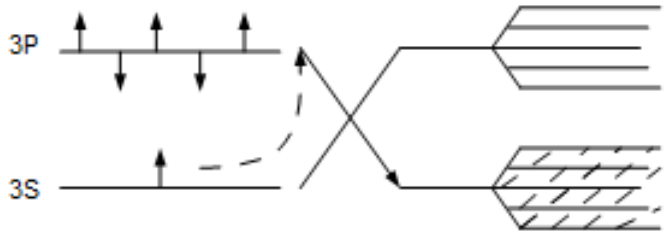

Рис. 7.7. Зонная структура диэлектрика

В зависимости от расстояния между зонами, а оно определяется шириной запрещенной зоны E_g, классифицируются различные по своим электронным свойствам твердые тела. К примеру, у металлов зона проводимости частично занята и полностью заполнена валентная зона. Для металлов нет смысла вводить E_g, так как запрещенной зоны нет. Электрон свободно переходит в свободное состояние и начинает проводить.

Полупроводники и диэлектрики: структура зон схожая по виду, имеется верхняя свободная зона, полностью заполненная нижняя зона, и уже будет значение E_g. В нормальных условиях и у полупроводника и диэлектрика в верхней зоне заполненных уровней энергии нет. В зависимости от величины E_g эти вещества классифицируются следующим образом (это условное разделение):

Если $E_g < 3$эВ, то это **полупроводник**. Характерный полупроводник, к примеру, германий GE $E_g = 0,77$эВ. Кремний Si $E_g = 1,1$эВ. Если ширина запрещенной зоны приближается к 3эВ, то это **широкозонные полупроводники**. К примеру, $GaAr$ $E_g = 3$эВ - широкозонный полупроводник. Есть полупроводники с очень малым E_g - **узкозонные полупроводники**.

Для диэлектриков ширина запрещенной зоны больше 3эВ. Классический диэлектрик SiO_2 $GaAr$ $E_g = 3$эВ. Т.е. вероятность перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости при комнатной температуре - 0. И даже при более высокой очень мала.

Представим картину распределения электронов по уровням, только если есть вероятность попадания электрона на тот или иной уровень. Рассмотрим *распределение*

Ферми - Дирака. Это выражение для вероятности того, что электрон будет занимать тот или другой уровень справедлив и для металлов, и для полупроводников. Здесь надо иметь ввиду, что это распределение дает картину того, как реально электроны распределены по уровням.

$$f(E) = \frac{1}{expp(\frac{E-E_\Phi}{KT} + 1)} \tag{7.6}$$

Пример 7.4. *Рассмотрим простейший случай. Допустим,* $T = 0$ *и у нас дан металл.*

В первом случае $E < E_\Phi$*, тогда вероятность занятия электроном уровня равна единице.*

Во втором случае, если $E > E_\Phi$*, то вероятность равна нулю.*

Построим функцию распределения (Рис. 7.8).

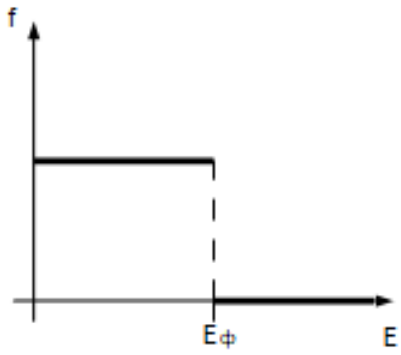

Рис. 7.8. Функция распределения

В этом случае уровень Ферми для металлов при температуре 0K E_Φ *соответствует энергии наивысшего заполненного уровня.*

Если $T \neq 0$, тогда эта функция начинает размываться, появляются электроны на уровне выше уровня Ферми, причем все кривые будут пересекать точку, равную $\frac{1}{2}$ при E_Φ. В общем случае при энергии равной E_Φ, когда $T \neq 0$, вероятность заполнения уровня равна $\frac{1}{2}$ независимо от температуры.

Зная структуру уровней и распределение электронов по этим уровням, можно описать различные процессы в металлах, полупроводниках, диэлектриках.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Электронные свойства металлов

Важнейшим свойством металлов является их способность хорошо проводить электрический ток. Проводимость характеризуется, в том числе, подвижностью электронов.

$$\mu = \frac{V}{E} \tag{7.7}$$

У металлов высокая проводимость и длина свободного пробега очень большая.

В натрии, например, при комнатной температуре $T = 300K$ электрон может без соударения с решетками, с соседним электроном, пройти расстояние порядка $\lambda \sim 10^4 A$, это расстояние называется *длиной свободного пробега*. Довольно большое расстояние, если учесть, что длина решетки порядка нескольких ангстрем, то есть он проходит много постоянных решетки. *Дрейфовая скорость* – скорость направления приложенного поля.

Если снизить температуру до нуля $T = 0K$, то λ сильно увеличится $\lambda = 10$см. Как видно, электроны прекрасно проводят электрический ток в металлах в зоне проводимости, и при этом они обеспечивают очень высокую подвижность этих носителей.

$\lambda_{\text{П}}$ – длина свободного пробега для электрона. Т.е расстояние, которое проходит электрон до соударения с узлом решетки, или же со следующим электроном.

Одним из таких ярких свойств металлов, которые имеют большое значение для определения некоторых характеристик металлов, и вообще для их изучения является *эффект Холла*.

Эффект Холла

Если имеются свободные электроны, они могут двигаться по металлу (Рис. 7.9).

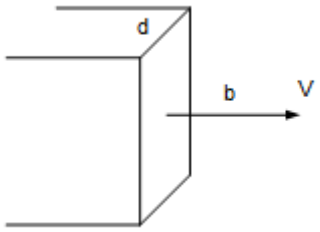

Рис. 7.9. Действие магнитного поля на электроны в металле

d – ширина, b – высота. Ток двигается со скоростью V. Допустим, внешнее магнитное будет приложено перпендикулярно грани и проходит насквозь B (Рис. 7.10). Это приводит к тому, что на электрон, который движется в направление тянущего поля с дрейфовой скоростью V, будет действовать сила Лоренца.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

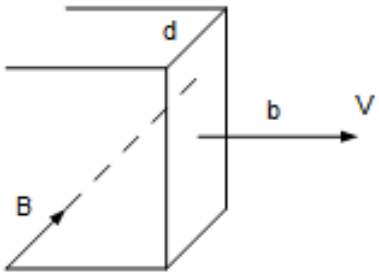

Рис. 7.10. Действие магнитного поля, приложенного перпендикулярно, на электроны в металле

$$f_{\text{Л}} = e[VB] \tag{7.8}$$

Сила Лоренца действует по правилу левой руки. Ток будет идти в обратном направлении от движения электрона, поэтому электрон будет скапливаться в одной части кристалла, а с противоположного края будет положительно заряженная часть кристалла. Т.е. верхняя грань будет положительно заряжаться, нижняя – отрицательно. Возникает разность потенциалов.

$$\Delta\phi = \phi_A - \phi_B$$

Из за того, что электроны разделились в магнитном поле, возникает некоторая разница потенциалов. Электроны будут разделяться пока силу со стороны электрического поля не будет компенсировать сила Лоренца. Сила Лоренца будет направлена вниз, а сила электрического поля будет направлена вверх, и эти силы должны будут скомпенсировать друг друга.

$$eVB = \frac{\Delta\phi}{b}e$$

Эта величина и называется *Холловской разностью потенциалов*. Измерим ток, проходящий через кристалл:

$$J = neV(bd),$$

где n – концентрация электронов в металле, e – заряд электронов, V – дрейфовая скорость, j – плотность тока.

$$j = neV$$

Отсюда можем выразить V, в чем и заключается задача.

$$V = \frac{J}{nebd}$$

Для холловской разности потенциалов $\Delta\phi$ получаем следующее выражение:

$$\Delta\phi = VBb$$

Вместо V подставляем выражение через ток.

$$\Delta\phi = \frac{JB}{ned}$$

Все величины измеряемые: можно измерить холловскую разность потенциалов, ток, который идет через кристалл, магнитную индукцию, которую подаем, и концентрацию электронов. Константа $\frac{1}{ne} = R$ называется *постоянной Холла* (константа для данного материала).

$$\Delta\phi = \frac{JRB}{d} \tag{7.9}$$

где d- геометрический размер кристалла.

И если для данного материала была определена константа Холла R, тогда получается однозначная связь между холловской разностью потенциалов и магнитной индукцией.

Очень часто эффект Холла используют для определения концентрации электронов n, свободных электронов имеется ввиду, но еще чаще эффект Холла используют для точного определения магнитной индукции B. Размер исследуемого кристалла d может быть очень маленьким, до нескольких миллиметров. Поэтому, используя эффект Холла, можем определять значение магнитной индукции в очень малом пространстве.

Пример 7.5. *При монтаже слуховых аппаратов, основанных на действие магнитного поля, геометрию слухового аппарата очень просто выработать используя эффект холла.*

В физике и химии для достаточно точного определения магнитных полей в малых областях пользуются эффектом Холла. Иногда очень важно знать, каким образом некоторое магнитное поле локализовано. И в тоже время эффект Холла позволяет определять магнитную индукцию достаточно малых значений полей, что тоже бывает важно. Т.е. используется как измерительный эффект.

Построим график зависимости разности потенциалов холла от магнитной индукции B (Рис. 7.11).

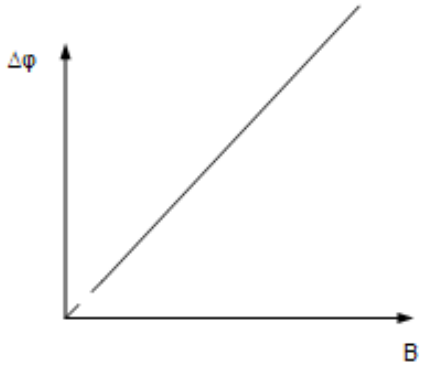

Рис. 7.11. График зависимости разность потенциалов холла от магнитной индукции B

Рассмотренный вариант — классический эффект Холла.

Но если учесть, что величины дрейфовой скорости и энергии электронов могут принимать в электрическом поле разные значения, то зависимость получится более сложной (Рис. 7.12).

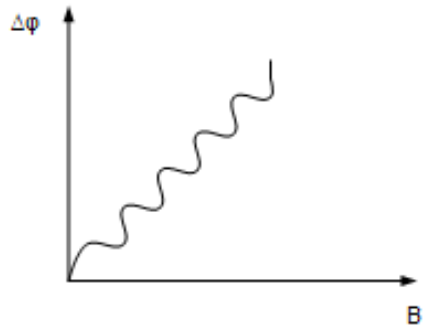

Рис. 7.12. Квантовый эффект Холла

Квантовомеханическое рассмотрение приводит к тому, что наблюдается рост качественного характера холловской разности потенциала с величиной магнитной индукции, но растет более сложным образом, по сравнению с классическим эффектом холла.

Эффект Холла был открыт в 1879 году. Квантовый же эффект Холла был открыт лишь в 1980 году. На квантовом эффекте Холла могут быть созданы более тонкие эффекты, связанные с переключением магнитного поля, с элементами памяти. Также эффект холла важен для определения характеристики - *концентрации носителей.*

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Явление сверхпроводимости

Для объяснения явления сверхпроводимости теории Лоренца недостаточно, требуются большие усилия нескольких физиков, за теории которых были получены нобелевские премии.

Явление сверхпроводимости состоит в следующем: построим зависимость удельного сопротивления метала ρ от температуры T (Рис. 7.13).

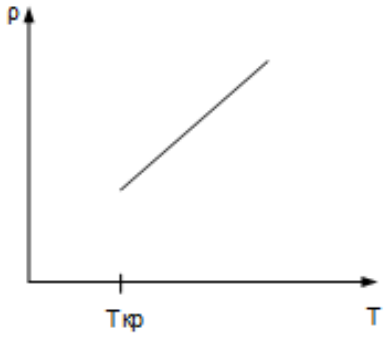

Рис. 7.13. График зависимости удельного сопротивления метала ρ от температуры T

С увеличением температуры удельное сопротивление растет из-за фононных колебаний, вероятность рассеивания фононов у электронов увеличивается, проводимость уменьшается. Имеется критическая температура $T_{\text{кр}}$, при которой сопротивление падает до нуля (Рис. 7.14). Исходя из этого видно, что *сверхпроводимость* – это резкое

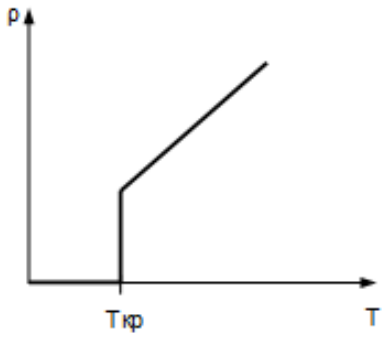

Рис. 7.14. График зависимости удельного сопротивления метала ρ от температуры T при $T_{\text{кр}}$

падение, практически до нуля, удельного сопротивления при некоторой критической температуре.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Для того, чтобы описать это явление, нужно знать экспериментальные факты, связанные с эффектом проводимости:

1) Открытие явления сверхпроводимости было в 1911 году. Камерлинг-Оннес открыл это явление изучая ртуть. При температуре 4K ртуть переходит в сверхпроводящее состояние $_{к} = 4K$. Также было выяснено, что при $H > H_{к}$ сверхпроводимость исчезает, даже когда $T <$ $_{к}$. Т.е., если перевести ртуть в состояние сверхпроводимости, а затем увеличивать напряженность внешнего магнитного поля, это явление будет пропадать.
2) *Эффект Мейснера* был рассмотрен в прошлой лекции. Было получено экспериментально: если имеется вещество в сверхпроводящем состоянии, то оно полностью выталкивает внешнее магнитное поле, линии магнитного поля не будут заходить внутрь сверхпроводника (Рис. 7.15)

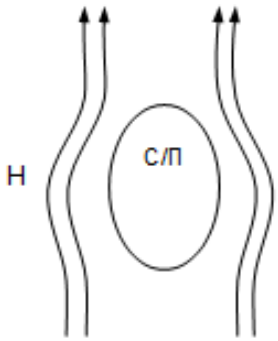

Рис. 7.15. Магнитное поле вокруг сверхпроводника

При $T < T_{к}$ и $H < H_{к}$, сверхпроводник становится идеальным диамагнетиком, т.е. его магнитная проницаемость $M = 0$, что существенно меньше магнитной проницаемости диамагнетика, равной значению меньше единицы. Т.е. внутри этого вещества нет никакого магнитного поля.

Далее будут рассмотрены основные теории сверхпроводимости, которые необходимы для выявления квантовомеханических эффектов.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 8. Высокотемпературная сверхпроводимость

В прошлой лекции начали говорить о таком явлении, как сверхпроводимость, и перечислили экспериментальные факты, связанные с этим явлением. Два из них уже были объяснены:

1) При $H > H_к$ сверхпроводимость исчезает, даже когда $T < T_к$. Т.е., если перевести ртуть в состояние сверхпроводимости, а затем увеличивать напряженность внешнего магнитного поля, это явление будет пропадать.

2) *Эффект Мейснера.*

При $T < T_к$ и $H < H_к$ сверхпроводник становится идеальным диамагнетиком, т.е. его магнитная проницаемость $M = 0$, что существенно меньше магнитной проницаемости диамагнетика равной значению меньше единицы.

3) *Эффект Джозефсона.*

Был предсказан в 1962 году, открыт в 1963, а в 1973 Джосефсон получил за нее Нобелевскую премию. Этот эффект состоит в следующем: возьмем источник напряжения и сверхпроводящий контакт. У нас есть две сверхпроводящие области, которые могут быть сверхпроводником и между ними находится тонкая диэлектрическая прослойка (Рис. 8.1). Ее толщина порядка 5А. Если ток не очень большой $J < J$к, то при измерении напряжения на этом контакте, обнаружим, что напряжение на контакт Джосефсона равно нулю $V = 0$. Несмотря на наличие такой диэлектрической прослойки идет прямое туннелирование между двумя сверхпроводниками с нулевым сопротивлением. Получается, что через слой диэлектрика свободно проходит сверхпроводящий ток. Это называется *стационарный эффект Джосефсона.*

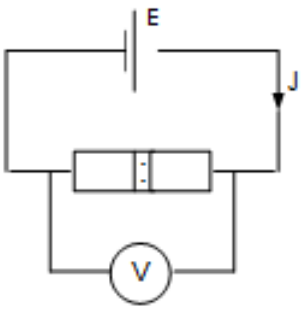

Рис. 8.1. Эффект Джозефсона

Второй эффект называется *нестационарный эффект Джосефсона*, когда $J > J$к происходит следующее явление. Уже $V \neq 0$, при этом из области контакта начинает происходить электромагнитное излучение с частотой:

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$h\nu = 2eV \tag{8.1}$$

$$\nu = \frac{2eV}{h} \tag{8.2}$$

где e - заряд электрона, h - постоянная Планка, V - напряжение на контакте.

После того, как эти факты были обнародованы, начали появляться различные теории сверхпроводимости, особенно в 60-е годы 20 века. Первая теория сверхпроводимости называется *теорией Бардина-Купера-Шриффера.*

Теория Бардина - Купера - Шриффера (БКШ)

Купер предположил, что электроны образуют пары, а Бардин предположил за счет чего эти пары образуются. Была выдвинута теория о том, что на самом деле при очень низких температурах может происходить обмен фононами. Таким образом они взаимодействуют с колебательными уровнями решетки и могут удерживаться в этом состоянии. Когда это предположили, стало ясно, откуда берется удвоенная энергия электрона при прохождении барьера, почему влияет магнитное поле (эффект Мейснера). Если подать сильное магнитное поле, то электроны в нем разойдутся, пара разрушится и явление сверхпроводимости тоже будет разрушено. Под действием магнитного поля электроны могут находиться в разных частях поля, начинают двигаться по разным траекториям, т.е. происходит разрушение этих электронов.

По этой теории причиной возникновения пары были такие фононные процессы. Поскольку здесь играют роль фононы, то наибольшее влияние оказывают фононы с максимальной энергией. Максимальная энергия фонона будет равняться следующему:

$$\mathcal{E}_{\Phi\max} = K\theta_{\text{Д}} \tag{8.3}$$

Максимальная энергия фонона связана с температурой Дебая, а температура Дебая соответствует максимальной моде колебаний. В данной теории главное влияние играют те фононы, которые имеют максимально большую энергию. В рамках этой теории была получена зависимость для критической температуры:

$$T_{\text{к}} \sim \theta_{\text{Д}} exp\left(-\frac{C}{\rho_F W\text{Э}}\right) \tag{8.4}$$

ρ - плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми, WЭ - эффективная энергия.

$$W\text{Э} \sim 3,5KT_{\text{к}}$$

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Поляронная теория Гинзбурга

Он предположил, что может быть полярон частиц, что часто возникает при деформации решетки. Когда электроны в паре, им энергетически выгодно находиться вместе, так как они вместе вызывают деформацию решетки. Электрон может изменять глубину потенциальной ямы, находясь непосредственно в ней. А если там появится второй электрон, то им совместно легче создавать полярон в данном месте, каждому надо меньше деформировать. Поэтому им выгодно держаться в одной яме, по сути, за счет энергии связи с полярoном, они существуют как электронная пара.

Эти теории объясняли явление сверхпроводимости, правда со многими константами и предположениями и все считали, что здесь более менее все ясно пока не открыли явление высокотемпературной сверхпроводимости. Это было очень ярким открытием 80-х годов 20 века.

Высокотемпературная сверхпроводимость (ВТСП)

Построим следующую таблицу:

Материал	$T_к$	Год
ртуть	4K	1911
свинец	10K	1930
$Nb_3Al_{0,8}Ge_{0,2}$	13K	1970
$BaLaCuO$	30K	1986
$BaYCuO$	90K	1987
$BaBiCuO$	115K	1999

Практически неразрешимой проблемой оказалось соединить сверхпроводник (ток ведь надо как-то снимать), были очень большие потери энергии, возникал несверхпроводящий слой. Данную проблему решить не удалось.

Построим график зависимости по данной таблице (Рис. 8.2).

Применения ВТСП

1) Первое наиболее важное применение — магниты на сверхпроводниках (электромагниты). Допустим, нам удалось создать катушку из сверхпроводника, запустить по нему огромный ток, то возникает очень сильное магнитное поле, которое используется по-разному. К примеру, японцы сделали поезда на магнитных подушках. Сейчас есть попытки создать это магнитное поле с помощью высокотемпературных сверхпроводников гигантских катушек.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

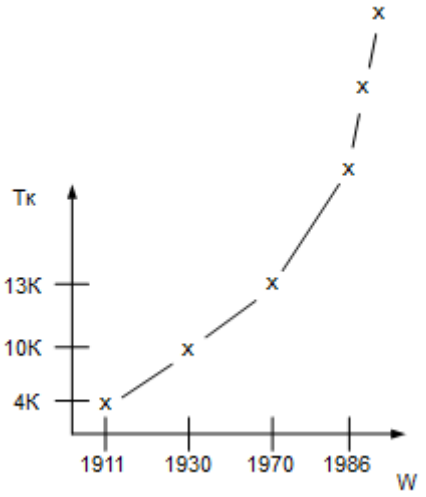

Рис. 8.2. График зависимости критических температур по годам их открытия

2) Второе применение, которое используется, это применение для магнитных полей, с помощью магнитометров. Есть устройство *СКВИД*. У нас имеется источник напряжения и два контакта. Этот прибор замкнутый (Рис. 8.3). Он находится при низкой температуре, необходимой для того, чтобы возникло сверхпроводящее состояние. Данный прибор очень чувствителен к магнитному полю. Если оно превышает какие-то значения, то в одной из частей данного прибора происходит нарушение, и сверхпроводимость пропадает. Это позволяет измерять довольно маленькие магнитные поля $B \sim 10^{-15}$Тл или:

$$\frac{db}{dx} \sim 10^{-14} \frac{\text{Тл}}{\text{м}}$$

Для измерения градиента как раз и нужно два этих устройства, так как, если на данном расстоянии осуществляется изменение поля, то прибор это почувствует.

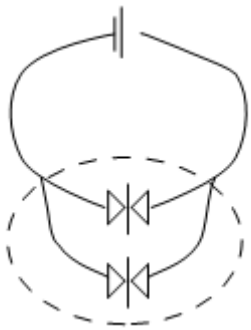

Рис. 8.3. СКВИД

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Это современные магнитометры для измерения очень слабых магнитных полей, они основаны на таких сверхпроводящих элементах типа Джосефсоновских контактов.

3) Еще одно применение – в микроэлектронике. Было создано устройство для создания перестраиваемого электромагнитного излучения с перестраиваемой частотой.

$$\nu = \frac{2eV}{h}$$

Мы можем плавно менять напряжение на сверхпроводящем контакте, тогда плавно меняется частота. Можно создать стабильные генераторы с очень стабильно частотой. Они работают неплохо и в широком диапазоне частот все это можно делать с помощью проводников.

4) Четвертое применение – это измерение фундаментальных констант с большой точность. К примеру, в формулу выше входят отношение заряда электронов к постоянной Планка. Можно использовать сверхпроводящий контакт $\frac{e}{h}$. И с огромной точность. измерить это отношение, гораздо большем, чем было известно до этого. В фундаментальных исследованиях это тоже используется.

5) Пятое применение – медицина. Снимаются различные магнитные энцефалограммы, поскольку чувствительное магнитное поле, то можно снимать карту всяких органов, изменение магнитных полей.

Теперь рассмотрим основные электронные свойства полупроводников.

Полупроводники

В первую очередь имеются ввиду электронные свойства полупроводников. Но мы их будем рассматривать с точки зрения зонной теории полупроводников. Вспомним, как выглядят зонные диаграммы для полупроводников (Рис. 8.4). E_C - граница проводимости, E_v - граница валентной зоны, по оси x отложена координата внутри кристалла.

Для полупроводника ширина запрещенной зоны до 3эВ $E_g < 3$эВ. В полупроводнике есть узкозонное поле порядка 1эВ. Полупроводник характерен тем, что верхняя зона пустая, там нет носителя заряда, а нижняя зона заполнена электронами. Чтобы он стал проводящим, необходимо взять электрон с верхней части валентной зоны и перебросить его в зону проводимости. В валентной части образовывается дырка.

Пример 8.1. *Возьмем, к примеру кремний - классический полупроводник. В нем образуются ковалентные связи, если мы его нагреем или посветим светом с энергией достаточной для перехода из верхней части валентной зоны в зону проводимости,*

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

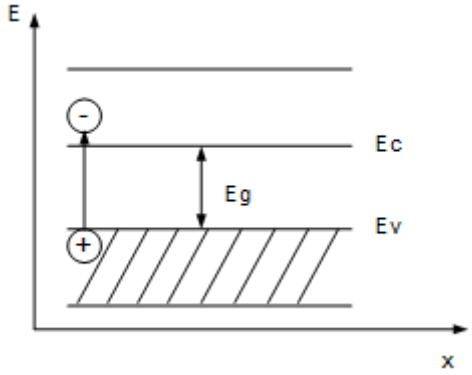

Рис. 8.4. Диаграмма для полупроводников

то один из электронов совершает переход, а на его месте образовывается дырка (Рис. 8.5).

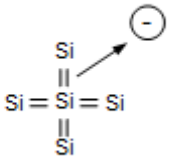

Рис. 8.5. Кремний

Дальше, если мы прикладываем поле, то электрон перемещается от минуса к плюсу. Для электрона энергетически все-равно где находиться, поэтому под действием поля он может переместиться на соседнюю связь. Это эквивалентно тому, что дырка начнет перемещаться от плюса к минусу. Говорят, что в таком полупроводнике осуществляется *биполярная проводимость*. Т.е. дырки и электроны являются проводниками тока. Необходимо понимать, что дырочная проводимость — это та же электронная, только в зоне проводимости электрон свободно перемещается по кристаллу, а в валентной зоне происходит дырочная проводимость электронов, которые прыгают по этим связям. Соответственно подвижность электрона, который перемещается по связям, гораздо меньше, чем подвижность свободного электрона.

Формула для подвижности (дрейфовая скорость электронов, деленная на напряженность поля) электронов будет такая:

$$\mu_{\text{п}} = \frac{V_{\text{п}}}{E} \tag{8.5}$$

Соответственно напишем формулу для подвижности дырок:

$$\mu_{\text{д}} = \frac{V_{\text{д}}}{E} \tag{8.6}$$

Дрейфовая скорость электронов и дырок – это проекция скорости на направление приложенного поля. Необходимо определить, какой проводимостью обладает полупроводник при определенных условиях.

Проводимость σ - величина обратная удельному сопротивлению, связана с подвижностью носителей следующей формулой:

$$\sigma = |e|(n\mu_n + p\mu_p) \tag{8.7}$$

$|e|$ - модуль заряда электрона, $n\mu_n$ - концентрация электронов, p - концентрация дырок, μ_p - подвижность дырок.

Проблема заключается в том, чтобы определить концентрации свободных носителей, которые появляются в верхней зоне после того, как мы начинаем нагревать или освещать светом этот полупроводник. Концентрацию можно теоретически рассчитать следующим образом.

Введем обозначения: $E_{\text{Св}}$ – верхняя граница зоны проводимости. На каждом уровне в зоне проводимости валентной зоны может находиться два электрона. Для расчетов необходимо знать структуру уровней, какие уровни находятся при каких энергия и насколько высоко они расположены.

$$n = 2\int_{E_C}^{E_{\text{Св}}} N_C(E) f^n_{\text{Ф-Д}} dE$$

Таким образом получили формулу для концентрации электронов. Для концентрации дырок формула будет выглядеть так:

$$n = 2\int_{0}^{E_v} N_v(E) f^p_{\text{Ф-Д}} dE$$

Здесь возникает серьезная проблема: теоретически крайне сложно рассчитать расположение уровней в зоне. Сама по себе задача Блоха не простая, а здесь, когда мы конкретно селективные уровни энергии пытаемся оценить это становится сложной квантовомеханической задачей. Поэтому только для очень малого числа проводников велись такие работы. Чтобы как-то описывать проводимость полупроводников придумали довольно сильное приближение – *приближение эффективных масс.*

Приближение эффективной массы

Здесь мы не будем решать сложные квантовомеханические уравнения, чтобы оценить распределение уровней в зоне проводимости и валентной зоне. Допустим, у нас имеется конкретный рельеф поля (Рис. 8.6), электрон e. Прикладываем внешнее поле. Задача посмотреть, как в такой сложной ситуации будет двигаться электрон.

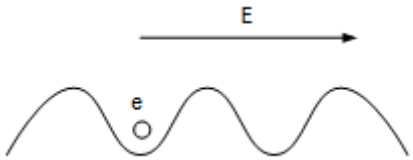

Рис. 8.6. Поле в полупроводнике

В приближении эффективной массы делается довольно серьезное предположение. Мы просто заменяем внешнее поле E и рельеф поля, который реально существует в полупроводнике усредненным эффективным полем. Теперь рассматриваем среднее значение ускорения, пишем m^* - эффективная масса электрона.

$$m^*\overline{a} = eE_{\text{эф}} \tag{8.8}$$

Эффективная масса электрона может в десятки, а то и в сотни раз отличаться от реальной массы электрона, зависит от структуры поля, от температуры. В таком простом приближении мы рассматриваем движение электрона через полупроводниковый кристалл. И отсюда можно определить концентрацию электронов и дырок.

$$n = p = 2\left(\frac{2\pi KT}{h^2}\right)^{tfrac32}(m_n^* m_p^*)^{tfrac34} exp\left(-\frac{Eg}{2KT}\right) \tag{8.9}$$

Эффективная масса рассчитывается для разных систем. Мы по таблице, заранее рассчитанной, берем значение эффективных масс, из эксперимента определяем ширину запрещенной зоны, а дальше сюда входят значение температуры и фундаментальные константы, поэтому для каждой температуры, используя приближение эффективных масс и различные табличные расчеты, можно определить концентрацию электронов и дырок и посчитать проводимость данного кристалла при различных температурах.

Чаще всего при расчетах используют это приближение, более простое. Считают уровни, их энергетическое расположение. Эта формула дает очень хороший механизм определения этой концентрации экспериментально. В первом приближении можно

считать, что наша функция зависит только от константы, тогда получаем следующее:

$$\sigma \sim const(\mu_n + \mu_p)e^{\frac{Eg}{2KT}}$$

Приходим к такой формуле для проводимости с учетом тех концентраций, которые мы получили из приближения эффективной массы.

Получаем следующую зависимость (Рис. 8.7).

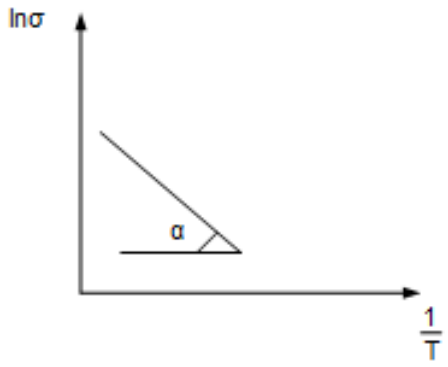

Рис. 8.7. График зависимости по формуле проводимости

$$tg\alpha = \frac{Eg}{2K}$$

Сняв данную кривую и измеряя тангенс угла наклона этой кривой, мы можем найти Eg запрещенной зоны.

Из таких измерений проводимости, как функции температуры, можно определить довольно важные характеристики полупроводников, такие как ширина запрещенной зоны.

Здесь есть проблема: мы нарисовали энергию, зонную диаграмму, но дело в том, что у нас может быть довольно сложная картина. Мы говорили о зоне Бриллюэна в полупроводнике - зависимость энергии от волнового вектора. По разным направлениям может быть разный характер этой зависимости. Если построить зависимость энергии в полупроводнике от волнового числа $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ (Рис. 8.8). Здесь K однозначно связана с импульсом электрона.

Полупроводники бывают разные. Бывают *прямозонные полупроводники* и *непрямозонные полупроводники.* Первая кривая - зависимость E от K в зоне проводимости, вторая кривая - зависимость для дырок в валентной зоне. Электрон находится в верхней зоне валентной зоны и переходит в зону проводимости, образуется дырка. Eg - минимальная энергия, необходимая для перехода электрона из валентной зоны

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

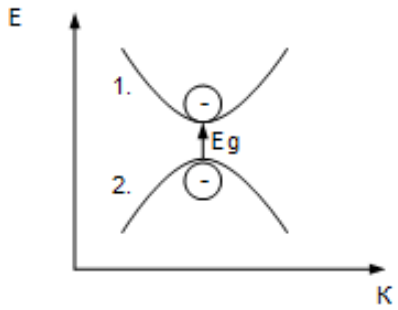

Рис. 8.8. Зависимость энергии в полупроводнике от волнового числа K

в зону проводимости. Вспомним, что есть два способа перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости: нагревать или освещать квантами света (квант света взаимодействует с электроном и и переводит его в зону проводимости).

Для таких полупроводников переход является прямой линией, тогда он называется *прямозонный полупроводник*. Воздействие светом отличается от воздействия теплом при нагревании. Когда мы воздействуем светом на электрон, то время воздействия очень мало. При этом импульс, который связан с воздействием с решеткой не успеет перестроиться и будут совершаться только прямые переходы с сохранением числа K. Когда проводник прямозонный, то

$$Eg_o = Eg_T \tag{8.10}$$

К примеру, кремний является непрямозонным полупроводником и там ситуация довольно сложная. Здесь при воздействии светом будет осуществляться прямой переход, а когда мы начнем нагревать, так как при взаимодействии с решеткой может происходить изменение импульса электрона, то становится возможен непрямой переход. Данную величину обозначим Eg_T. Это минимальное расстояние между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости с учетом того, что переход может быть непрямым.

Примесные полупроводники

Примесные полупроводники могут образовываться в том случае, если мы можем бомбардировать полупроводник каким-то ионами. В этом случае возникает эффект замещения. Допустим, возьмем кремний и будем бомбардировать его мышьяком. Он внедряется в структуру кремния, четыре электрона замыкают связи с кремнием, а одна электронная связь остается вакантной. При этом, при небольшом нагревании, электрон свободно выходит в зону проводимости и становится свободным, но при этом дырки не образуется. Это происходит потому, что связи довольно насыщенные

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

и электрону не хватает энергии, чтобы перейти на освободившуюся вакансию. Таким образом, у нас получаются только свободные электроны. Такой полупроводник называется *полупроводник n-типа*. Энергетически это будет выгладить следующим образом - Рис. 8.9.

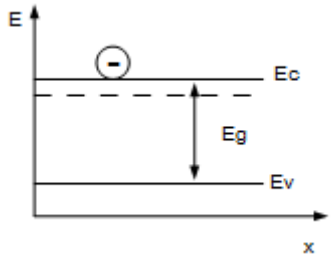

Рис. 8.9. Структура зон в примесном полупроводнике

Граница зоны проводимости E_C, E_V – граница валентной зоны, Eg – запрещенная зона. Электроны в насыщенных связях находятся в валентной зоне, а уровень свободных электронов находится над пунктирной линией (Рис. 8.9). Фактически этот уровень находится вблизи зоны проводимости, при малом нагревании электроны переходят выше, образуется свободный электрон, но дырки не образуется, так как, чтобы занять это место, электрону надо переместиться из валентной зоны, это почти соизмеримо с запрещенной зоной. Поэтому при внедрении такого примесного иона, образуются только один свободный электрон в зоне проводимости. При этом уровень Ферми находится между пунктирной линией и границей зоны проводимости.

Чтобы полупроводник n - типа стал полупроводником p - типа, необходимо внедрить трехвалентную примесь, к примеру, индий. Он образует три связи с кремнием, у одного кремния образуется свободный электрон, который является ненасыщенным. В этом случае электрон с соседнего атома может перейти на ближайшую связь и образуется дырка. При этом свободных электронов в зоне проводимости не образуется. В этом случае примесные уровни расположены вблизи валентной зоны. Электрон из вершины валентной зоны, переходит чуть выше и образуется дырка, возникает дырочная проводимость. Такой проводник называется *полупроводником p - типа*.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 9. Контактные явления

Довольно много интересных явлений происходит на границах раздела между разными структурами, или *гетеропереходах*. Это могут быть гетеропереходы металл - полупроводник, два полупроводника, металл - полупроводник - диэлектрик в разных комбинациях, граница с вакуумом тоже является гетеропереходом. Наиболее важные практические применения основаны на использовании этих переходов. С середины прошлого века наибольшее количество различных приборов, основанных на гетеропереходах, активно используются сейчас.

Твердое тело - вакуум

Будем учитывать зонную структуру. Начнем с простейшей системы: контакт металл - вакуум. Нарисуем верхнюю, частично заполненную, зону проводимости (Рис. 9.1). $T = 0K$. Наша задача выяснить, при каком условии электрон может выйти с поверхности металла и его покинуть. Сам по себе он не выйдет, так как ему не хватает энергии. Чтобы он вышел с поверхности металла, необходимо нагревание. При этом становятся заполненными уровни выше уровня Ферми, и при какой-то довольно высокой температуре какие-то электроны уже могут попадать на уровень вакуума $E_в$, т.е. выходить из полупроводника.

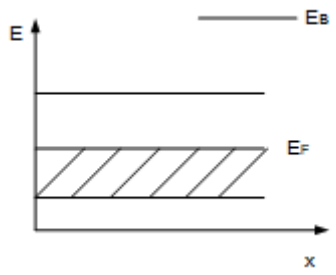

Рис. 9.1. Система металл - вакуум

Это явление называется *термоэлектронная эмиссия*. В металле при температуре $T \neq 0$ есть электроны с разной энергией выше или ниже уровня Ферми. Условно, за энергию, необходимую, чтобы вышел электрон в вакуум, считают *термоэлектронную работу выхода* A_T.

$$A_T = e\phi \tag{9.1}$$

где e – заряд,ϕ – термоэлектронный потенциал. A_T равно разности уровня вакуума и положения уровня Ферми в данном металле.

$$A_T = E_в - E_F \tag{9.2}$$

Это среднее значение энергии, необходимое, чтобы электрон вышел в вакуум. Для разных металлов, требуется разная энергия для выхода электрона в вакуум. Это зависит от того, что работу выхода (или уровень вакуума $E_в$) можно формально ввести так:

$$E_в = e(\phi_в - \phi_0) \tag{9.3}$$

ϕ_0 - ϕ в объеме полупроводника. Данная величина зависит от дипольного момента, который возникает на границе раздела между металлом и вакуумом. Изобразим геометрическую границу раздела между металлом и вакуумом (Рис. 9.2). На поверхности возникает ре-гибридизация связей. В среднем возникает следующее: у нас есть положительно заряженные ионы, на границе образуется слой отрицательного заряда, и для всех металлов происходит образование такого би-электрического слоя. На поверхности возникает дипольный момент:

$$\overline{P}_s = ed$$

Это векторная величина, направленная от минуса к плюсу. Основные затраты энергии уходят на преодоление слоя границы, так как в объеме металла потенциал один и тот же, соответственно:

$$E_в \sim P_s$$

И термоэлектронная работа выхода тоже пропорциональна этому дипольному моменту, поскольку она зависит от положения уровня вакуума.

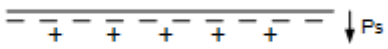

Рис. 9.2. Геометрическая граница раздела металл - вакуум

Электрон преодолевает барьер на границе, и термоэлектронная работа выхода для большинства металлов принимает следующее значение:

$$A_T \sim 5 - 6\text{эВ}$$

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Есть металлы, обладающие аномально низкой работой выхода. Это металлы с очень низкой энергией ионизации, к примеру цезий Cs. Здесь ситуация прямо противоположная, на поверхности цезия возникает положительный слой, электронов верхнего слоя просто нет, здесь дипольный момент направлен в другую сторону и происходит резкое уменьшение термоэлектронной работы выхода (Рис. 9.3):

$$A_{TCs} \sim 1\text{эВ}$$

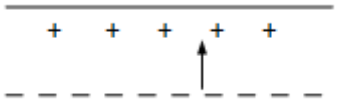

Рис. 9.3. Геометрическая граница раздела в металлах с низкой энергией ионизации

Есть *цезиевый катод*, т.е. практически все вакуумные приборы используются для получения большой мощности излучения с определенном частотном диапазоне. Эти приборы основаны на работе термоэлектронного выхода, из катода выходит пучок электронов и этот пучок управляется внешними напряжениями и используется для генерации разных процессов. Поэтому эффекты, которые возникают на границе раздела между металлом и вакуумом имеют большое практическое значение.

Соберем простейшую схему (Рис. 9.4). К катоду подключаем небольшое напряжение для его разогрева. Если бы катод не подогревался, то и электронов бы не было, соответственно ток бы отсутствовал.

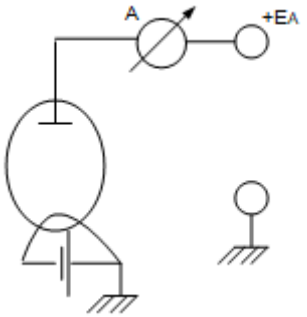

Рис. 9.4. Схема катода, с подключенным к нему напряжением

Если нарисовать зависимость плотности тока j от анодного напряжения E_A, тогда мы можем пронаблюдать следующее явление, но при условии, что температура катода повышается (Рис. 9.5). Какие-то электроны выходят из катода в вакуум и

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

под действием тянущего поля они устремляются к аноду. При этом даже при нулевом поле какие-то электроны выходят с кинетической энергией и достигают анода. Появляется ненулевая плотность тока, имеется запирающее напряжение $E_з$, при котором они перестают достигать анода. Дальше при каком-то значении достигается плотность тока насыщения.

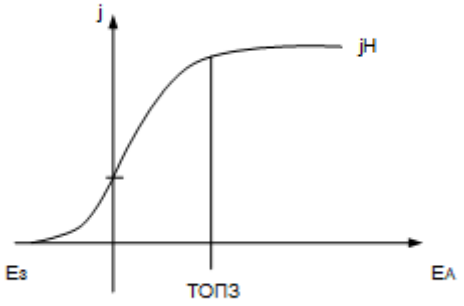

Рис. 9.5. Зависимость плотности тока j от анодного напряжения E_A

Данная кривая имеет такой вид так как область от $E_з$ до изгиба называется *область тока, ограниченная пространственным зарядом*, электрон выходя из катода проходит через облако отрицательного заряда и только потом достигает анода, поэтому зависимость от напряжения получается нелинейная.

$$j\ sim E_A^{\frac{3}{2}}$$

Этот закон называется *законом Ленгмюра*. Когда пространственный заряд рассасывается, количество электронов, достигающих катода в единицу времени, будет равно количеству электронов, которые изотерма электронной эмиссии выходит из катода наружу в вакуум. Тогда мы можем увеличивать анодное напряжение и ток уже не растет. Величина тока насыщения будет зависеть от термоэлектронной работы выхода, т.е. от эффективности выхода электронов из катода.

$$j_{\text{Н}} = AT^2 exp\left(-\frac{e\phi_T}{KT}\right) \tag{9.4}$$

A - константа, которая зависит от геометрии катода, $e\phi$ - электронная работа выхода. Чем выше температура, тем выше значение тока насыщения. Это формула *Ричардсона - Дэшмана*. Она описывает явления, которые происходят на границе металла и вакуума. При конструировании электронных приборов учитываются явные характеристики, которые влияют на работу этих приборов.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Рассмотрим, что происходит, если электроны выходят из полупроводника. Здесь ситуация может быть разная. Изобразим полупроводник с точки зрения зонной теории (Рис. 9.6). Допустим, это полупроводник n-типа, это значит, что примесной уровень находится под границей зоны проводимости.

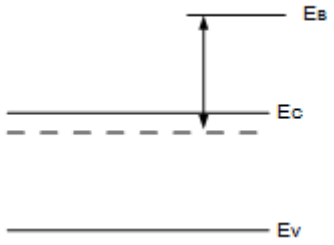

Рис. 9.6. Полупроводник n-типа с точки зрения зонной теории

Работа выхода здесь будет находиться как разность энергий уровня Ферми и уровня вакуума. На поверхности полупроводника возникает поверхностное электронное состояние. Этот слой должен экранироваться зарядом в объем, в целом полупроводник должен оставаться энергетически нейтральным. Поскольку в полупроводнике носителей заряда не так много, поэтому область экранирования равна постоянной решетки. Если возник заряд на поверхности полупроводника, то он может экранироваться только в конечном слое, которая называется *область пространственного заряда.*

Рассмотрим, как на самом деле выглядит зонная диаграмма полупроводника с учетом поверхности. Допустим, на поверхности возник отрицательный заряд, тогда возникает изгиб зон (Рис. 9.7), неизменным остается уровень Ферми. Отрицательный заряд компенсируется положительным зарядом, который находится в объеме полупроводника. Это называется область пространственного заряда. Термоэлектронная работа выхода $e\phi_T$ будет обусловлена характеристиками самого полупроводника.

$$e\phi_T = e\phi_{T0} \tag{9.5}$$

Формула для случая плоских зон. Кроме того, если есть отрицательный заряд, то электрону, чтобы выйти, надо преодолеть поле этого заряда, разность потенциалов.

$$e\phi_T = e\phi_{T0} + e\phi_s \tag{9.6}$$

Может быть ситуация, когда на поверхности полупроводника возникает положительный заряд, зоны изогнуты вниз, и тогда:

$$e\phi_T = e\phi_{T0} - e\phi_s \tag{9.7}$$

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

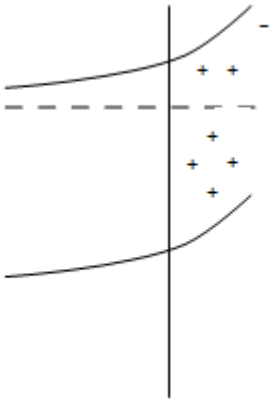

Рис. 9.7. Зонная диаграмма полупроводника с учетом поверхности

причем длина с индексом d, это область экранирования в полупроводнике и, в отличии от металла, может достигать больших значений, примерно соответствует:

$$L_d = \sqrt{\frac{EE_0KT}{2\pi q n_i}} \tag{9.8}$$

Определяется диэлектрической проницаемостью этого металла или полупроводника и определяется концентрацией свободных носителей. Получаем следующее значение:

$$L_d \sim 10^{-5} - 10^{-7}\text{см}$$

Это размер области экранирования в полупроводнике, т.е. поверхность в полупроводнике имеет объем. А в целом, характеристики по выходу электронов похожи на то, что происходит в металле с учетом того, что другие значения имеет термоэлектронная работа выхода для полупроводника. Это необходимо, чтобы рассматривать различные контактные явления в полупроводниках и металлах.

Контактные явления на границе раздела двух металлов

Возьмем два хорошо известных металла: цинк и медь. Термоэлектронная работа выхода у меди гораздо больше, чем у цинка (Рис. 9.8). Теперь начнем сближать эти два металла.

Когда мы начинаем их сближать, то энергетически выгодно электронам перейти на более низкий электронный уровень - уровень Ферми меди. Электроны из цинка начинают переходить в медь. В итоге они будут переходить, пока значения уровня Ферми не выровняются, при этом возникает барьер из-за разности термоэлектронных работ выхода, которые будут препятствовать дальнейшему переходу электрона. Т.е.

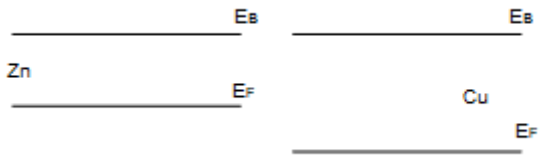

Рис. 9.8. Зонная диаграмма цинка и меди

уровни Ферми выравниваются и возникает дополнительный барьер, который связан с разностью работ выхода. Высота барьера равна:

$$A_{TCu} - A_{TZn} \tag{9.9}$$

Медь будет отрицательно заряжена, а цинк положительно. Ширина будет порядка постоянной d.

Гораздо более интересные явления происходят на границе между металлом и полупроводником, хотя схема рассмотрения будет похожая. Как правило термоэлектронная работа выхода из полупроводника будет меньше, чем из металла. Изобразим полупроводник n-типа (Рис. 9.9).

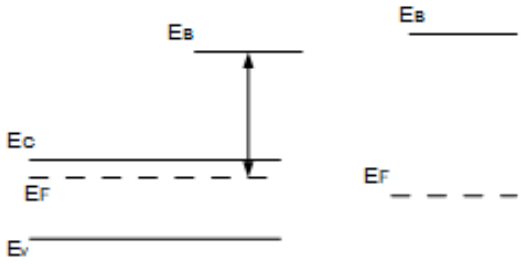

Рис. 9.9. Полупроводник n-типа

Термоэлектронная работа выхода будет до уровня вакуума. Если взять металл, то работа выхода будет выше. Теперь тоже начинаем сближать два объекта, напылять металл на полупроводник. Явления происходят те же самые. Электроны переходят на уровень Ферми в металле. Полупроводник будет положительный, металл отрицательный. В металле заряд локализован в предпроверхностной области. По сути возникает отрицательный заряд и он будет экранироваться на расстоянии равном области пространственного заряда в полупроводнике. Барьер получается не локальный, а достаточно протяженный. При сближении уровень Ферми совпал, изгиб зоны будет вверх и возникает барьер, который всегда присутствует в полупроводнике. Ба-

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

рьер, который возникает на границе полупроводников и металлов называется *барьер Шоттки*.

Это барьер, который имеет важное значение для физики гетероструктур. Далее рассмотрим контактные явления, которые происходят на границе раздела двух полупроводников. Интересно, когда полупроводники имеют разный тип проводимости, тогда явления ярко выражены. Возьмем полупроводники n-типа и p-типа (Рис. 9.10).

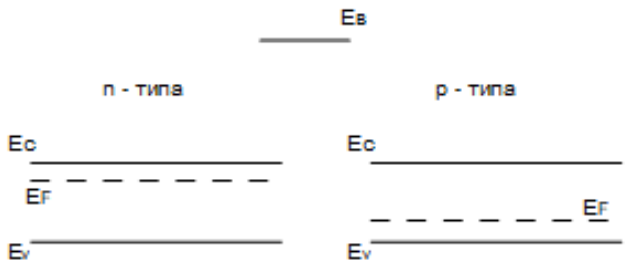

Рис. 9.10. Полупроводники n-типа и p-типа

В этом случае при возникновении контакта электроны переходят из полупроводника n-типа в полупроводник p-типа и возникает запирающий слой, длина которого сопоставима с длиной экранирования L_d. И возникает гетероструктура, которая называется $p-n-$переход. Как мы видим, здесь тоже возникает запирающий слой. Рассмотрим, как это влияет на проводимость данной структуры (Рис. 9.11).

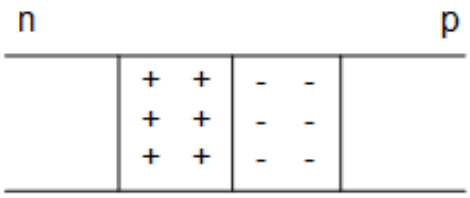

Рис. 9.11. Полупроводники n-типа и p-типа

Здесь возникает разность потенциалов, чтобы ее преодолеть, надо убрать барьер. Может быть две ситуации:

1) Если к p-проводнику подавать плюс, то барьер будет понижаться. Это называется прямое направление (напряжение) pn-перехода. А если наоборот, то это обратное направление (напряжение) pn-перехода. В этом случае барьер еще больше повышается

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Если снять зависимость тока через *pn*-переход, то она будет примерно, как на (Рис. 9.12).

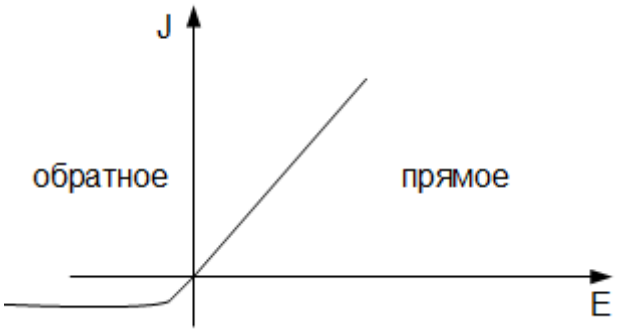

Рис. 9.12. Зависимость тока через *pn*-переход

Т.е. обычно *pn*-переход является полупроводниковым диодом, пропускает напряжение в одном направлении и пропускает в другом. Опираясь на эти свойства *pn*-перехода удалось создать приборы различного типа, их общее название транзисторы.

Транзистор

Простейший транзистор был основан на барьерном эффекте. Первые транзисторы создавались на барьере полупроводник - металл и назывался этот барьер - *барьер Шоттки*. Первый транзистор назывался *транзистор Шоттки*, Шоттки создал его в 1948 году. Транзистор представлял из себя довольно большое устройство, там находился кристалл германия - полупроводник и два металлических контакта (Рис. 9.13)

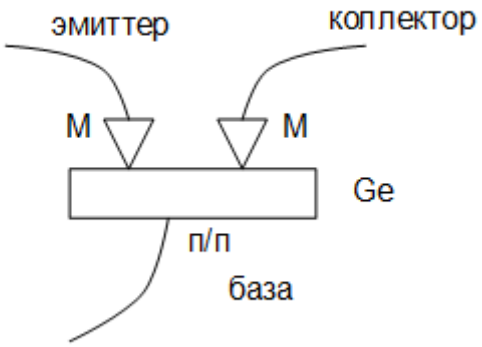

Рис. 9.13. Транзистор Шоттки

Один контакт назывался эмиттер, второй коллектор. За этот первый транзистор Шоттки получил Нобелевскую премию.

Построим следующую таблиц: как менялась степень интеграции полупроводниковых приборов:

Год	1950	1960	1970	1980	1990
$n = \frac{1}{\text{см}^2}$	1	10^2	10^3	10^4	10^5

На 1990 году все застопорилось, так как при степени интеграции $10^5 \frac{1}{\text{см}^2}$, части транзистора меняют свое зарядовое состояние. Если расстояние между транзистором будет соизмеримо с диффузной длиной, тогда перезарядка одного транзистора будет сказываться на работе другого.

Для создания сверхмощных компьютеров удалось добиться степени интеграции $10^7 \frac{1}{\text{см}^2}$. Такие приборы называют *большие интегральные схемы* и используют в военной области.

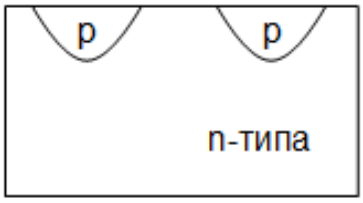

Рис. 9.14. Пластина полупроводника n-типа

Дальше, чтобы увеличивать степень интеграции, необходимо придумывать другие принципы переработки информации, не связанные с такими контактами двух полупроводников. Это уже область молекулярной электроники.

Следующие транзисторы — это транзисторы npn-типа или pnp-типа. В данной случае полупроводники просто сплавляются. На их базе создаются, к примеру, мобильные телефоны.

Допустим, имеется пластина полупроводника n-типа, и локально встраивают области p-типа, и поэтому мы имеем 2 pn-перехода (Рис. 9.14), на базе этой схемы выпускаются туннельные транзисторы, они функционируют несколько иначе (Рис. 9.15).

Как он работает: на затвор подается отрицательное напряжение появляется канал проводимости и ток идет от стока к истоку, работает как переключатель. Такие транзисторы используются больше в военных целях, в качественных звуковоспроизводящих системах.

Рассмотрим некоторое явление, основанное на контактных явлениях

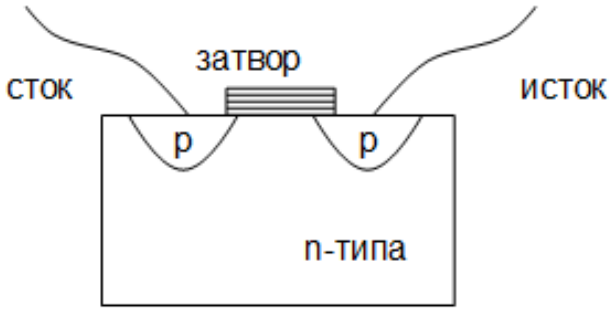

Рис. 9.15. Туннельный транзистор

Термоэлектрические явления

Несколько контактных явлений, которые имеют большое значение для быта и для техники, называются *Термоэлектрические явления*. Тоже контактные явление, но уже термоэлектрические.

Имеются два контакта: металл A и металл B, между которыми возникает барьер, причем это могут быть любые металлы (Рис. 9.16).

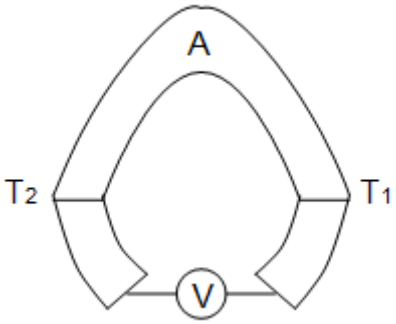

Рис. 9.16. Термоэлектрическое явление

Если собрать такую схему, то никакого эффекта не будет. Имеется два барьера + и −. Они ничего не дадут, если температура контактов будет одинакова. Но если места контакта нагреть до разных температур T_1 и T_2, в этом случае пойдет электрический ток. Это явление называется *явление Зеебека.*

1) Явление Зеебека

Явление Зеебека используется в приборах для измерения температуры в термопарах. Обычно используется платина-родий, с более высокой чувствительностью для измерения температур.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Явление состоит в том, что величина напряжения возникающего, будет прямо пропорциональна разности температур. Чем больше разность температур, тем больший течет ток, тем большее напряжение возникает.

$$v = \alpha(T_2 - T_1) \tag{9.10}$$

α - термоэлектрический коэффициент, состоит из трех компонентов:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$$

α_1 - чем выше температура, тем из за термоэлектронной эмиссии возникает больше свободных электронов в объеме метала и поток электронов из одного металла в другой будет увеличиваться, за счет этого возникает термоэлектронная компонента α_1. Т.е. увеличится генерация электронов, с ростом температуры, при генерации электронов, электроны более охотно переходят в соседние металлы и возникает разность потенциалов.

α_2 - зависимость термоэлектрической работы выхода от температуры. – объемный эффект. Объемная диффузия электронов. Генерация электронов в объеме становится больше. Связано с тем, что величина термоэлектронной работы выхода, введенного ранее, она зависит температуры $A_T(T)$. В разной степени меняется высота барьеров на разных концах соединений металлов из-за этого возникает разность потенциалов, когда они имеют разные температуры. Зависимость термоэлектрической работы выхода от температуры.

α_3 - увлечение электронов фононами. Когда имеется разность градиента температур возникает потом фононов, который идет из более горячей области в более холодную. Эти фононы могут увлекать за собой электроны, но если будет градиент температур разный возникает разные потоки в одну и другую сторону, в следствие чего возникает разность потенциалов.

$$\alpha = 10^{-6}\frac{B}{\text{град}}$$

В хороших термопарах – измерительных приборах, можно довольно точно измерять напряжение, до 10^{-6}В. Можно замерять довольно малые изменения температуры. В полупроводниках:

$$\alpha = 10^{-4}\frac{B}{\text{град}}$$

2) Эффект Пелтье

Смысл этого явления – обратное явление явлению Зеебека (Рис.9.17).

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

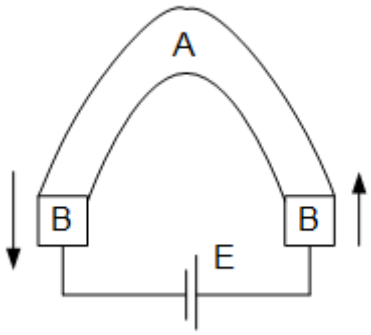

Рис. 9.17. Эффект Пелтье

Подсоединяем не вольтметр, а батарею, в таком случае пойдет ток с одной стороны от B к A, с другой, от A к B, на одном контакте температура будет повышаться $T' > T$, а с другой стороны $T' < T$.

Если барьер положительный, то электроны скапливаются и передают свою энергию решетке, температура повышается. Чтобы электронам попасть от BA к AB, они должны взять энергию решетки и перейти к AB, где температура понижается. Выделяемое тепло:

$$Q = J^2(R_A + R_B) \pm Q_{\Pi} \tag{9.11}$$

Коэффициент Пелтье:

$$\Pi = \Delta\alpha T \tag{9.12}$$

Эффект Пелтье довольно широко используется в лабораторной практике. Очень удобный способ получать контролируемые низкие температуры. Пропуская ток и изменяя величину тока получается нагревание или охлаждение элемента. На основе эффекта Пелтье довольно много приборов, допустим термостаты, которые могут от 0 до 80° получать температуры. Такие приборы можно использовать в биологических экспериментах.

Есть устройства для оптических экспериментов, оптических исследований, с фотоэлектронным преобразователем, в котором поток электронов, вызываемый светом, бомбардирует катод, преобразуется в электрический сигнал. При снижении температуры, шумы очень сильно снижаются, потому как в пучке электронов не должно быть тепловых флуктуаций. Оптимальная температура -50°C – -60°C . И в фотоэлектронных приставках используется элемент Пелтье, *охлаждающий фотоэлектронный преобразователь*.

3) Эффект Томсона

Основан на похожих явлениях, с другой структурой. Имеется проводник одного типа, металлический кусочек. Внешним нагревателем необходимо привести метал к градиенту температур T_1 и T_2, подключив к концам кусочка некоторое напряжение от источника ЭДС. В этом элементе начинается выделяться дополнительное тепло. Если градиент температур не создавать, выделяется просто Джоулево тепло

$$Q = I^2 R \tag{9.13}$$

Если же создать градиент температур выделяется дополнительное тепло, тепло Пелтье:

$$Q_T = S(T_2 - T_1)It \tag{9.14}$$

Эффект зависит также от термоэлектрической константы α. В данном примере происходит увлечение электронов фононами, идет дополнительный пучок электронов вместе с фононами, который приводит к нагреванию решетки.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 10. Диамагнетизм и парамагнетизм

Диамагнетизм

Чтобы ввести понятие диамагнетизма, нужно будет ввести характеристику магнитного поля - *напряженность магнитного поля* (Рис. 10.1).

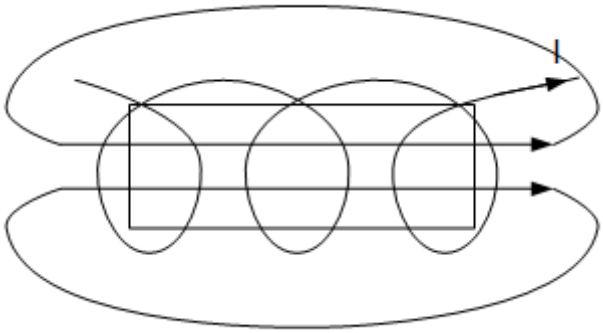

Рис. 10.1. Напряженность магнитного поля

Допустим, есть некоторое вещество, магнитные свойства которого будем изучать. Это вещество помещается в постоянный магнит, по которому идет ток I, и в веществе возникает внешнее магнитное поле.

Магнитная индукция B, возникаемая внутри этого вещества:

$$B = B_0 + B' \tag{10.1}$$

где B_0 – внешнее магнитное поле, создаваемое постоянным магнитом, B' - магнитное поле внутри вещества, связанное с магнитными свойствами вещества.

$$B' \sim P_m,$$

P_m – магнитные моменты, возникающие внутри вещества.

$$P_m = IS,$$

где I - величина тока, S - площадь, которую охватывает ток. Магнитный момент направлен по единичному вектору, нормальному к поверхности. Для того, чтобы связать внешнее и дополнительное магнитные поля, вводят понятие *намагниченности единицы объема.*

$$I = \frac{\sum_{i=1}^{N} P_m}{V} \tag{10.2}$$

где I – намагниченность единицы объема. Это отношение суммы всех источников магнитного поля по всем атомам к объему V. Магнитный момент - это векторная величина, значит намагниченность тоже. *Напряженность магнитного поля* – также векторная величина, которая характеризует внешнее магнитное воздействие:

$$\overline{H} = \frac{\overline{B}}{\mu_0} \tag{10.3}$$

Исторически понятие напряженности ввели раньше, чем понятие магнитной индукции. Величина этой напряженности связана с намагниченностью: чем больше напряженность, тем больше намагниченность.

$$\overline{I} = \chi \overline{H} \tag{10.4}$$

где χ – величина магнитной восприимчивости вещества. Отсюда можем получить связь:

$$\overline{H} = \frac{\overline{B}}{\mu_0} - \chi \overline{H}$$

Отсюда можно найти связь:

$$\overline{H}(1+\chi) = \frac{\overline{B}}{\mu_0}$$

Эту величину $(1+\chi) = \mu$ назвали *относительная магнитная проницаемость*. Отсюда получается:

$$H = \frac{B}{\mu\mu_0}$$

Таким образом вводится понятие напряженности электрического поля, оно характеризует внешние, макроскопические магнитные поля. Оно однозначно связано с магнитной восприимчивостью (теория магнетизма так развивалась исторически).

Для характеристики различных магнитных явлений будем использовать и магнитную восприимчивость, и понятие магнитной проницаемости. Когда $\chi \leqslant 0$, происходит ослабление магнитного поля – возникает намагниченность, направленная противоположно к внешнему магнитному полю, $\mu \leqslant 1$. В таких случаях говорят, что вещество обладает *диамагнитными свойствами*.

Парамагнетиками называют вещества, где $\chi \geqslant 0$ $(\mu \geqslant 1)$.

Ферромагнетики $\chi > 0$ $(\mu \gg 1)$.

Существуют различные другие магнитные случаи в комбинированных магнитных материалах. Принято говорить, что существуют магниты и немагниты, на самом же деле любые вещества обладают магнитными свойствами, в этом смысле они все магнетики. Потому как свойство диамагнетизм принципиально присуще всем веществам.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Классическая теория диамагнетизма

Свойства диамагнетиков обусловлены принципиальными моментами (Рис. 10.2).

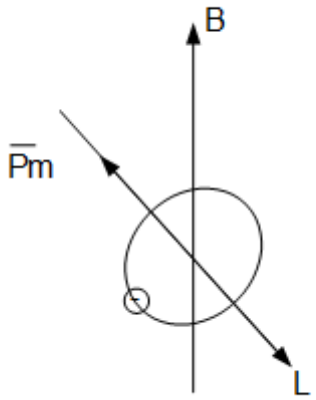

Рис. 10.2. Магнитное поле

При прикладывании внешнего магнитного поля возникает механический момент, который действует на виток с током, обладающий магнитным моментом:

$$\overline{M} = [\overline{P}_m \overline{B}] \tag{10.5}$$

Или

$$M = P_m B \sin\alpha$$

где α - угол между направлением магнитного момента и вектором магнитной индукции. Это механический момент, который действует на электрон, на его магнитный момент. Рассмотрим основной закон динамики вращения:

$$\frac{dL}{dt} = M \tag{10.6}$$

где $\frac{dL}{dt}$ – изменение орбитального момента, которое равно механическому моменту, который действует на данный виток с током.

Допустим, в выбранной плоскости, перпендикулярной вектору B (Рис. 10.3), произошло изменение момента импульса. В этом случае орбитальный момент импульса начинает вращаться вокруг направления вектора B, возникает прецессия вектора L вокруг направления вектора B из-за того, что действует момент силы со стороны магнитного поля.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

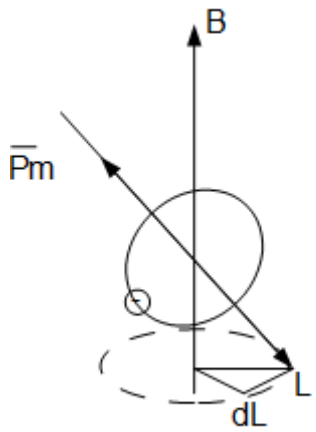

Рис. 10.3. Магнитное поле

Возникает задача: с какой угловой скоростью начинается вращаться P_m относительно вектора B:

$$\omega_{\text{л}} = \frac{d\theta}{dt} - \text{угловая частота прецессии}$$

Введем данное выражение в ранее использованную формулу:

$$dL = Mdt = P_m B \sin\alpha dt$$
$$d\theta = \frac{dL}{L\sin\alpha}$$

В итоге для поиска угловой скорости формула имеет следующий вид:

$$\omega_{\text{л}} = \frac{P_m B}{L} \tag{10.7}$$

Связь магнитного и орбитального моментов для электрона:

$$P_m = IS = \frac{e}{T}\pi r^2 \tag{10.8}$$

где r - радиус реальной орбиты электрона, r' - расстояние электрона от направления вектора B (Рис. 10.4).

По мере вращения электрона по своей орбите вокруг ядра, расстояние r'' будет все время меняться.

$$P_m = e\nu\pi r^2$$
$$\nu = \frac{\omega}{2\pi}$$

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

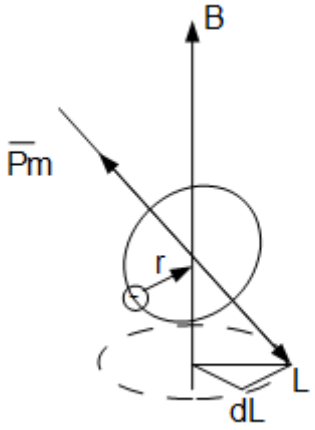

Рис. 10.4. Магнитное поле

Таким образом получаем значение магнитного момента:

$$P_m = \frac{eW}{\omega 2\pi}\pi r^2 = \frac{e\omega r^2}{2} \tag{10.9}$$

Орбитальный момент L при движении электронов

$$L = mVr = m\omega r^2 \tag{10.10}$$

Выражение Ларморовской частоты:

$$\Omega_{\text{Л}} = \frac{e\omega r^2}{2m\omega r^2}B = \frac{e}{2m}B \tag{10.11}$$

Коэффициент магнитной индукции $\frac{e}{2m}$ — это *гиромагнитное отношение.*

Когда начинается прецессия вокруг поля B, возникает магнитный момент, связанный с движением вокруг вектора B. Он будет направлен против внешнего поля. Посчитаем дополнительный магнитный момент P'_m.

$$P'_m = \frac{e\Omega\text{Л}r'^2}{2}$$

Т.е. каждый электрон вызывает такой магнитный момент, который будет направлен против внешнего магнитного поля. Если усреднить все возможные значения r', которые получаются учитывая, что электрон может занимать любое положение, вращаясь относительно оси по окружности:

$$r'^2 = \frac{2}{3}r^2$$

Окончательное выражение для магнитного момента:

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$P'_m = \frac{e^2}{6m} r^2 B \tag{10.12}$$

Таким образом, мы нашли, какой магнитный момент вызывает каждый электрон, который вращается по орбите радиуса r вокруг вектора ядра во внешнем магнитном поле величиной B. Если в рамках этой теоретической модели необходимо посчитать магнитную восприимчивость вещества, то это делается следующим образом:

$$I - \chi H$$

$$\chi = \frac{I}{H}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} P'_{mi}$$

Так делают теоретические расчеты магнитной восприимчивости для диамагнетиков. Мы рассмотрели классическую модель, где магнитный момент может принимать любые значения, как и проекции. Оценки, которые здесь получаются, равны порядка $\chi \sim 10^{-5}$. И так как B пропорционально магнитной индукции, то H для главной формулы также сократится.

В данном случае, для оценки диамагнитных свойств вещества, которые являются общими, не принципиально использовать квантовую механику.

Существует такое явление, как *эффект гироскопа* - это когда действуем с силой, рассчитывая на позитивный результат, а на самом деле случается нечто неожиданное. Если, к примеру, раскрутить гироскоп, приложить силу вниз, тогда изменение магнитного момента будет происходить вбок, соответственно и момента количества движений.

Парамагнетизм

В случае с парамагнетиком возникает усиление магнитного поля по отношению к тому, что было до внесения в магнитное поле. На фоне парамагнетизма диамагнетизм невозможно не заметить. Данное явление основано на том, что в магнитном поле, помимо прецессионного момента, магнитные моменты могут выстраиваться по полю и усиливать внешнее магнитное поле. Этот эффект будет заметным только в том случае, если атомы обладают большим спиновым моментом. Т.е. в явлении парамагнетизма в меньшей степени влияет орбитальный магнитный момент, и в большей степени влияет момент спина. Поэтому парамагнетизм наиболее проявляется тогда, когда есть нечетное число электронов в атоме, к примеру щелочные металлы, или имеются какие-то радикалы, отдельные свободные электроны. На фоне этого большого парамагнитного явления диамагнетизм мы просто не видим.

Рассматриваем вещества, которые обладают большим нескомпенсированным магнитным моментом, связанным в основном с моментами спина. При этом отдельные магнитные моменты дают ориентацию во внешнем поле B. Энергия, которой обладает электрон с магнитным моментом P_m, связана с магнитным полем B следующим соотношением:

$$W = P_m B \cos\theta$$

Такой энергией обладает электрон с магнитным моментом P_m в магнитном поле величиной B. По отношению к полю он может принимать любую ориентацию. Если учесть, что электроны свободным образом распределены в поле с магнитной индукцией B и имеют разную энергию, то они могут подчиняться распределению Больцмана. Получается, вероятность того, что магнитный момент будет занимать относительно d ориентацию от 0 до θ или от $\theta + \delta\theta$, будет пропорциональна $\sim e^{\frac{W}{KT}}$.

$$e^{-\frac{W}{KT}} = e^{-\frac{P_m B\cos\theta}{KT}}$$

Это вероятность того, что магнитный момент будет примерно находиться под углом θ относительно магнитного поля. Так как они могут занимать любое положение в соответствии с данной функцией распределения мы можем найти среднее значение магнитного момента ориентированного по полю в этом внешнем поле B.

$$< P_m >= \frac{\int\limits_0^\pi P_m e^{-\frac{W}{KT}} \sin\theta d\theta}{\int\limits_0^\pi e^{-\frac{W}{KT}} \sin\theta d\theta}$$

Так мы получаем среднее значение магнитного момента. Чтобы упростить дальнейшие выкладки введем следующее обозначение:

$$\frac{P_m B}{KT} = \alpha$$

Тогда данный интеграл сводится к следующему:

$$< P_m >= \frac{\int\limits_0^\pi P_m e^{-\alpha\cos\theta} \sin\theta d\theta}{\int\limits_0^\pi e^{-\alpha\cos\theta} \sin\theta d\theta} = L(\alpha) \tag{10.13}$$

– интеграл Ланжевена. Данными проблемами занимался французский физик и математик Ланжевен. Данная классическая теория, связанная с больцмановским распределением магнитных моментов относительно значений B, называется *теорией*

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Ланжевена. Попытаемся взять данный интеграл для любых значений угла и магнитного момента:

$$L(\alpha) = \operatorname{cth}(\alpha) - \frac{1}{\alpha}$$

Здесь интересен следующий случай:

$$P_m B >> KT$$

Это ситуация, когда температуры и значения магнитного поля должны удовлетворять следующим соотношениям:

$$L(\alpha) = \frac{\alpha}{3}$$

В этом случае значение намагниченности I будет равна:

$$I = \frac{nP_m\alpha}{3} = \frac{nP_m^2 B}{3KT}$$

Намагниченность единицы объема, величина которой соответствует магнитной восприимчивости, будет определяться так:

$$\chi = \frac{I}{H}$$
$$B = \mu\mu_0 H$$
$$\chi = \frac{nP_m^2\mu}{KT3}$$

Данная величина зависит только от α.

$$\chi = \frac{nP_m^2\mu_0}{3K}\frac{1}{T}$$

Магнитная восприимчивость парамагнетиков обратно пропорциональна температуре: чем выше температура, тем меньше магнитная восприимчивость. В отличие от диамагнетиков, величина магнитного момента, проецируемого на данное поле, будет зависеть от температуры. Этот закон впервые экспериментально был открыт Кюри.

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{10.14}$$

C - постоянная Кюри.

$$C = \frac{nP_m^2\mu_0}{3K} \tag{10.15}$$

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Есть эффекты, которые говорят о том, что таких классических теорий для оценки более тонких магнитных явлений недостаточно. К таким явлениям относится *эффект Зеемана.*

Эффект Зеемана

В оптическом диапазоне имеется полоса излучения. Если поместить это вещество в магнитное поле, то вместо одной, можно увидеть три близко расположенные полосы.

1) в магнитном поле меняется энергия оптических переходов

2) энергия оптических переходов меняется дискретным образом (если менять поле, то число линий будет равно трем)

Эффекты дискретных оптических переходов и дискретного влияния магнитного поля на эти переходы уже нельзя объяснить с точки зрения классической физики. Необходимо рассматривать квантово механические явления.

В квантовой механике L может принимать дискретные значения. В этом случае магнитный момент направлен в другую сторону и равен:

$$P_m = -\frac{e}{2m}L = -\frac{eh}{2m}\sqrt{e(e+1)} \tag{10.16}$$

$$\frac{eh}{2m} = \mu_B - \text{магнетон Бора}$$

Рассмотрим проекцию магнитного момента в квантовомеханическом варианте:

$$P_m = -\frac{eh}{2m}m$$

$$m = -e.....+e$$

Само значение магнитного момента, изменение и проекция магнитного момента на выданное направление могут определяться дискретными значениями.

Допустим, есть уровень излучения. Если прикладываем магнитное поле, то происходит изменение этого уровня ΔW, который будет определяться величиной магнитного поля и будет пропорционален магнитному моменту в этом поле:

$$\Delta W = -gHP_{mH} \tag{10.17}$$

где g — это g-фактор для магнитного поля или *фактор Ланде*. Так как речь идет об орбитальном магнитном моменте, то этот магнитный фактор для орбитальных магнитных моментов равен 1.

В этом случае происходит расщепление уровней магнитного поля. Вспомним правило отбора:

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\Delta m = 0\P_m 1$$

$$\Delta e = 1$$

Выясним, почему происходит появление трех линий при приложении магнитного поля. Рассмотрим два случая:

$$L = 1$$

$$L = 2$$

Если орбитальные квантовые числа принимают более высокие значения, тогда на нижнем уровне будет 3 подуровня, на втором 5 с разным значением m. Т.е. происходит довольно сложное расщепление. Возможно осуществить несколько серий переходов по правилу отбора. При этом вокруг средней линии появляются две сопровождающие линии.

Этот эффект, который заключается в том, что в магнитном поле линия излучения раскладывается на три линии, называется *нормальным эффектом Зеемана.*

Более сложная ситуация - когда в магнитном поле происходит расщепление на большее количество линий. В этом случае говорят об *аномальном эффекте Зеемана.*

Эти эффекты обусловлены взаимодействием магнитных электронов с не очень сильными магнитными полями. Если воздействие более сильное, то разрывается связь между орбитальным взаимодействием и спином магнитных моментов, но аномальный эффект Зеемана становится нормальным эффектом Зеемана. Этот переход называется *эффект Пашена - Бака.*

Если проявляются спино-орбитальные взаимодействия, то расстояния могут отличаться при разных значениях L. Тогда число линий получается больше, чем в нормальном эффекте Зеемана.

Это говорит о том, что есть ряд явлений, которые с точки зрения классической физики не объясняются.

Опыт Штерна-Герлаха

Опыт проявляется в следующем: имеется источник ионов, обладающих магнитным моментом — неоднородное магнитное поле B. С разной ориентацией магнитных моментов ионы начинают движение к источнику магнитного поля. Также есть устройство, которое пропускает магнитный момент определенной ориентации и экран, где мы фиксируем появление частиц.

Сила, которая действует на магнитные моменты, пропорциональна

$$F \sim P_m B \sin\theta$$

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Если снять данную диаграмму, электроны будут ориентированы произвольным образом, тогда будут действовать совершенно разнообразные силы, и мы увидим засвеченную полоску на экране. Если магнитный момент может принимать в магнитном поле определенные дискретные значения, то на экране также будут наблюдаться дискретные значения силы, которые действуют на эти частицы в этом зазоре.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 11. Ядерный магнитный резонанс

В прошлой лекции начали рассматривать магнитные явления, классическую теорию парамагнетизма и выяснили, что в магнитном поле при наличии магнитного момента происходит усиление магнитного поля. И в этом случае мы пользовались классической теорией. Кроме того существует ряд явлений, в которых проявляется квантовое состояние, сюда относится эффект, связанный с Зеемановским расщеплением линий. Так как Зеемановское расщепление может происходить в разных системах, возьмем, к примеру, свободный электрон.

$$S = \pm\frac{1}{2}$$

У нас имеется направление магнитного поля H, соответственно проекция спинового момента на это направление может принимать значения: $+\frac{1}{2}$ или $+\frac{1}{2}$. Это два значения проекции спина (Рис. 11.1)

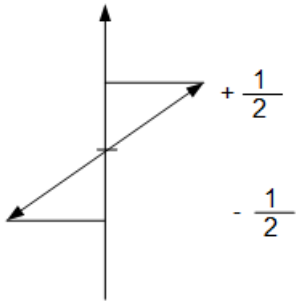

Рис. 11.1. Значения проекции спина

В этом случае поле может быть направлено по направлению спина или против направления спина, и уровень энергии расщепляется всего на два подуровня (вместо трех). Уровень E_1 соответствует $S = +\frac{1}{2}$, а уровень E_2 соответственно $S = -\frac{1}{2}$. Тогда расщепление в уровень ΔW будет определяться так:

$$\Delta W = g_S \mu_B H \Delta m_S = g_S \mu_B H$$
$$\mu_B = \frac{eH}{2S}$$

При этом $g_S = 2$, а для орбитального магнетизма $G_l = 1$. В реальном атоме есть и орбитальное квантовое число, определяет орбитальное число электрона, есть спиновый момент, в этом случае ситуация гораздо сложнее. Полный момент, которым будет обладать электрон, прецессирует вокруг орбитального момента.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$j = l + S$$

При этом $l = 0, ..., n-1$, $S = \pm\frac{1}{2}$.

$$m_j = \sqrt{j(j+1)},$$

где m_j – проекция суммарного момента магнитного поля. Определяется полным квантовым моментом.

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + S(S+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \tag{11.1}$$

При изучении расщеплений линий в магнитном поле величина g_j часто определяет природу тех электронных центров, которыми является. По этой величине можно судить, насколько сложное магнитное взаимодействие проявляется в том или ином случае.

Если расщепления для каждого уровня энергии одни и те же, не зависят от значения энергии, тогда это приводит к нормальному эффекту Зеемана и проявляется триплет. А если расщепление каждого энергетического уровня происходит на подуровне, расстояние между которыми может быть разное, то величина расщепления будет зависеть от величины энергии данного уровня. g_j для каждого уровня будет зависеть от его квантового числа. Тогда переходы между уровнями, относящиеся к разным энергетическим состояниям, будут приводить к появлению большого числа сложных линий. Такой эффект называется *аномальный эффект Зеемана*. Он проявляется когда есть и спин-орбитальное взаимодействие, и когда величина g_j зависит от энергетического положения уровня.

Если $g_j \neq g_k$, проявляется аномальный эффект Зеемана в том, что линий становится больше при расщеплении магнитного поля, при сравнительно малых значениях напряженности магнитного поля H. В сильных полях связь между орбитальным и спиновым моментами нарушается, тогда расположение линий и расщепление уровней будет определяться отдельно.

$$E_i = g_l \mu_B H m_l + g_S H_B H m_S \tag{11.2}$$

Линии, между которыми происходят переходы, ведут себя по-разному в зависимости от того, какая дана система. Такое различное поведение привело к созданию такого мощного метода исследования различных электронных систем, которое называется *электронный парамагнитный резонанс*.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

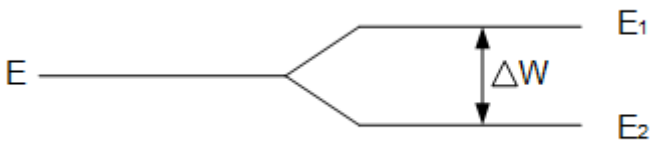

Рис. 11.2. Электронный парамагнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс

Предполагается следующее: прикладываем большое внешнее магнитное поле (Рис. 11.2). Допустим, у нас есть уровень энергии E и во внешнем магнитном поле уровень расщепляется на два подуровня E_1 E_2. Величина изменения энергии ΔW будет равна:

$$\Delta W = g_S \mu_B H \Delta m_S$$

$$m_S = 1$$

Если подавать переменное электромагнитное поле, то произойдет поглощение между электромагнитными уровнями. Если частота подаваемого электромагнитного излучения такова:

$$h\nu = \Delta W$$

тогда происходит резонансное поглощение, и электроны начинают переходить на верхний уровень. Т.е. прикладываем большое внешнее электромагнитное поле, расщепляем уровни, происходит резонансное поглощение переменного электромагнитного излучения в том случае, если выполняется условие $h\nu = \Delta W$. На основе этого явления был создан метод изучения электронных центров, который очень широко применяется химиками.

Рассмотрим, как реально наблюдать данное явление и какую информацию можно получить. Итак, возникает резонансное поглощение энергии, тогда концентрация электронов на верхнем уровне n_1 будет превышать концентрацию на нижнем уровне n_2. Это повышение будет определяться следующим:

$$n_1 = n_2 e^{-\frac{W}{KT}} \tag{11.3}$$

При этом возникает аномальная концентрация. Чтобы наблюдать этот эффект, берем исследуемое вещество и помещаем в сильное внешнее магнитное поле. Происходит эффект Зеемана, дальше мы начинаем облучать вещество электромагнитным облучением с энергией квантов $h\nu$ (Рис. 11.3)

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

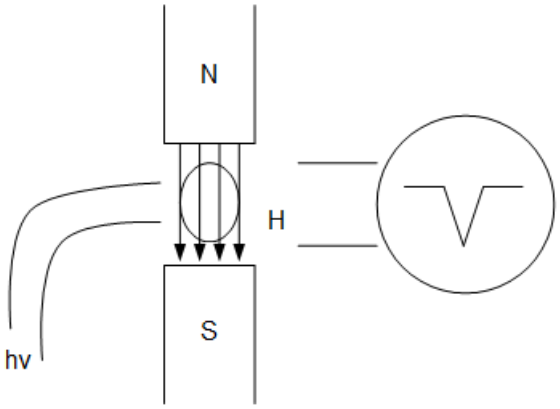

Рис. 11.3. Электронный парамагнитный резонанс

При этом происходит поглощение этого излучения и на экране компьютера видим пик излучения. Конструктивно неудобно подбирать частоту именно под наше поле. Обычно делают наоборот – в реальных приборах удобнее менять величину магнитного поля.

Дальше начинается выравнивание концентрации. Электроны с верхнего уровня переходят на нижний. Здесь часть энергии электрона идет на возбуждение колебаний решетки и определяется она временем спин-решеточной релаксации T_1. Это первый канал, по которому выходит энергия электрона. Второй механизм, это спин-спиновая релаксация T_2. Это все относится к свободным электронам.

Кроме этого, определяются следующие параметры: g, ΔH. Эти параметры дают нам информацию о процессе.

$$\Delta H = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}$$

g дает информацию о характере электронного взаимодействия с окружением.

$$g \geqslant 2$$

$$j = l + S$$

Таким образом, мы можем получить информацию о том, где локализован электрон. Глядя на значение данных параметров и определяя все характеристики, определяется его местонахождение.

Можно определить распределение электронной плотности, характер взаимодействия с решеткой и с соседними электронными состояниями по соотношению времен T_1, T_2. Можно получить информацию о структуре данного центра.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Очень многие веществе имеют характерный спектр электронно-парамагнитного резонанса. У каждого вещества своя специфика спектра ЭПР и соответствующие метки часто используются в промышленности для того, чтобы идентифицировать производителя. Это полезная информация о структуре данного центра. Прежде чем делать квантово химические расчеты локализации электрона в каком-то веществе, необходимо иметь информацию о структуре центра.

Недостатком метода можно считать то, что здесь используется не очень приятный для здоровья диапазон электромагнитного излучения. И используется довольно сложная волновая техника, требуется довольно громоздкое оборудование, а чувствительность не очень большая.

Ядерный магнитный резонанс

Ясно, что ядра тоже обладают магнитным моментом. В этом случае ядро обладает магнитным моментом, и при приложении внешнего магнитного поля проецируется магнитный момент из внешнего поля, происходит изменение энергии этих переходов. Возникает расщепление линий, оно будет такое:

$$\Delta W \sim g\mu_{\text{я}}^{B} H$$

$$\mu_{\text{е}}^{B} = \frac{eh}{2m_e}$$

$$\mu_{\text{я}}^{B} = \frac{eh}{2m_{\text{я}}}$$

Масса ядра существенно больше, чем масса электрона, примерно на 4 порядка. Частоты, которые применяются аналогичным образом в методе ядерного магнитного резонанса, будут сильно отличаться.

$$\nu_{\text{э}} \sim 10^{10}\text{Гц}$$

$$\nu_{\text{я}} \sim 1\text{МГц} = 10^{6}\text{Гц}$$

Это диапазон, который позволяет использовать двухпроводную линию электропередач.

В конечном итоге величина H будет определяться и внешним полем H_0, и внутренним:

$$H = H_0 + H_{\text{лок}}$$

Это локальное поле определяет магнитные моменты ядер и магнитные моменты электронов, которые вращаются вокруг ядра.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

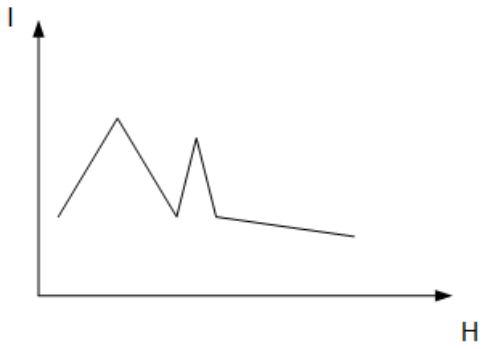

Рис. 11.4. Интенсивность магнитного поля

$$H_{\text{лок}} = H_{\text{яд}} + H_{\text{эл}}$$

При этом поле определяется окружением ядра, т.е. соседние атомы тоже довольно сильно влияют на то локальное поле, которое существует в вашем конкретном ядре.

Проблема состоит в следующем: чтобы наблюдать эффект такого резонансного поглощения на фоне того, что меняются условия, в которых находится ядро, приходится стабилизировать величину H_0. Частота достаточно маленькая, поэтому стабилизацию можно считать довольно длительное время. Стабилизировать внешнее поле необходимо очень жестко.

В итоге, установки ядерного магнитного резонанса оказываются гораздо дороже и сложнее, чем установки электронного парамагнитного резонанса.

Величина расщепления будет определяться и ядерным и электронным полями, окружающими исследуемое ядро. Плюс состоит в том, что мы получаем информацию непосредственно о ядре, отдельных атомах и для этого не нужно иметь много вещества.

С другой стороны, очень резко различаются условия, когда измеряем жидкую фазу и твердое тело. Если это какой-то раствор, то локальные поля соседних ядер усредняются, постоянно происходит изменение конфигураций раствора. А в твердом теле этого нет. Из-за этого в жидкости линии получаются очень узкие, а в твердом теле линии очень широкие.

Таким образом, есть два различных типа ЯМР:

1) Ядерный магнитный резонанс узких линий
2) Ядерный магнитный резонанс широких линий

С помощью ядерного магнитного резонанса узких линий можно очень четко определить энергетическое положение ядра и окружения этого ядра. Рассмотрим следующее соединение CH_3CH_2OH. Наливаем данную жидкость в пробирку, помещаем ее в ЯМР-спектрометр и наблюдаем различные линии (Рис. 11.5).

Таким образом, мы можем определить даже структуру вещества. Если вещество заморозить, то картинка будет размываться и мы увидим довольно бесструктурную линию.

Теперь рассмотрим структуру лед - вода. Лед даст широкую линию, а линия от воды будет узкая (Рис. 11.4).

Для того, чтобы превратить широкие линии в узкие существуют разные приемы. Физик Джордж Уо придумал такой прием: он поместил вещество в магнитном поле под углом примерно 57°и стал вращать относительно магнитного поля. Подбирая угол, ему удалось усреднить локальные поля соседних атомов.

Данный метод широко используется химиками, даже больше, чем физиками.

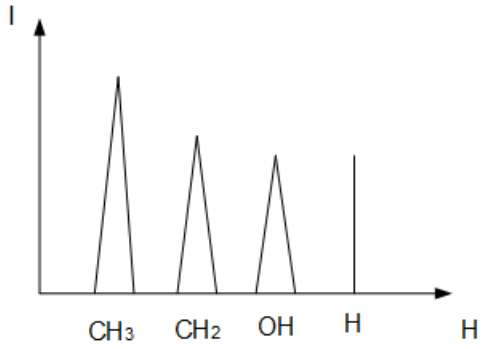

Рис. 11.5. Интенсивность магнитного поля

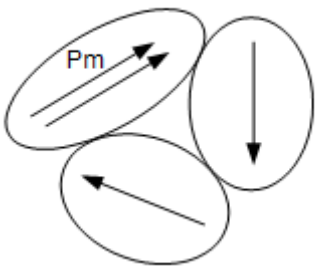

Рис. 11.6. Домены в ферромагнетиках

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

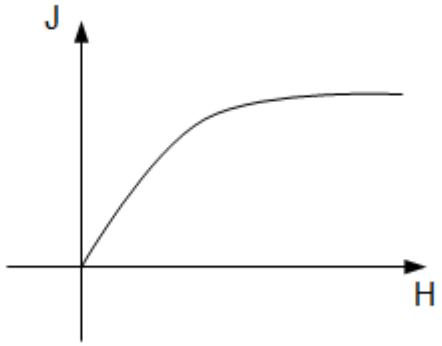

Рис. 11.7. Нулевая кривая намагничивания

Ферромагнетизм

Вспомним классификацию: в диамагнетике $\mu \leqslant 1$. Т.е. ослабление магнитного поля - это диамагнетик.

В парамагнетике $\mu \geqslant 1$.

А вот в ферромагнетике происходит очень большое усиление магнитного поля $\mu >> 1$.

Данное явление хорошо проявляется в железе. Смысл парамагнетизма в том, что во внешнем поле магнитные моменты упорядочиваются, выстраиваются по полю и усиливают внешнее магнитное поле. Так как атом имеет малую массу, то они случайно хаотично движутся при изменении температуры и эффект выстраивания не очень эффективен.

В ферромагнетике еще до того, как мы приложили внешнее магнитное поле, обра-

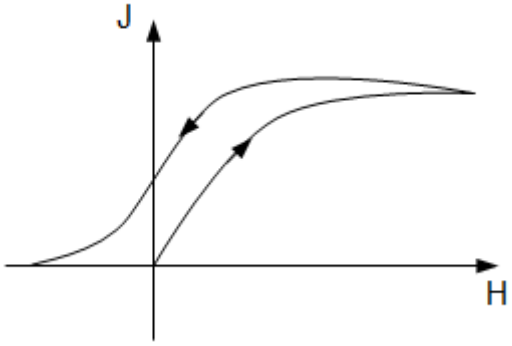

Рис. 11.8. Нулевая кривая намагничивания при изменении направления магнитного поля

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

зуются большие области - *домены*, в которых уже магнитное поле направлено определенным образом, т.е. магнитные моменты уже выстроены. Но домены расположены так, что в целом магнитное поле будет скомпенсированно. Большие домены имеют размер в несколько микрон(Рис. 11.6).

Т.е в ферромагнетике уже есть довольно большие области, в которых магнитные моменты выстроены. За счет обменного взаимодействия магнитные моменты отдельно выстраиваются и образуются структуры с большим магнитным моментом.

Поэтому, когда мы прикладываем внешнее поле, то происходит довольно большое изменение намагниченной единицы объема от внешнего поля $\boldsymbol{H}$ (Рис. 11.7).

На рисунке видно, что в итоге достигается уровень насыщения, при котором все домены ориентированы определенным образом.

Если мы начнем менять направление магнитного поля, то они начинают перестраиваться, но не полностью (Рис. 11.8).

Это происходит за счет того, что не все домены могут вернуться в исходное положение и возникает такая петля. Соответственно домены поворачиваются, и мы можем наблюдать данный эффект.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 12. Теория ферромагнетизма

Ферромагнетизм. Кривая Столетова

Ферромагнетизм связан с тем, что имеются большие области кристалла, в котором магнитные моменты упорядоченны. И эти области называются *домены*. Когда мы прикладываем внешнее поле, то области начинают упорядочиваться, и происходит многократное увеличение магнитной проницаемости.

Начнем с экспериментальных методов и данных по изучению ферромагнетиков.

Первая кривая, которую необходимо получить - зависимость намагниченности вещества от приложенного магнитного поля. Допустим, ферромагнетик находился вне действия поля и поле мы начинаем прикладывать к нему впервые. Сначала будет происходить увеличение намагниченности, так как домены начинают выстраиваться по полю. Но начиная с какого-то момента, когда все домены выстроились, идет практически неизменное значение намагниченности и оно называется *насыщение* – ситуация, когда намагниченность достигла своего насыщения.

Данная кривая называется основной кривой намагничивания (Рис. 12.1).

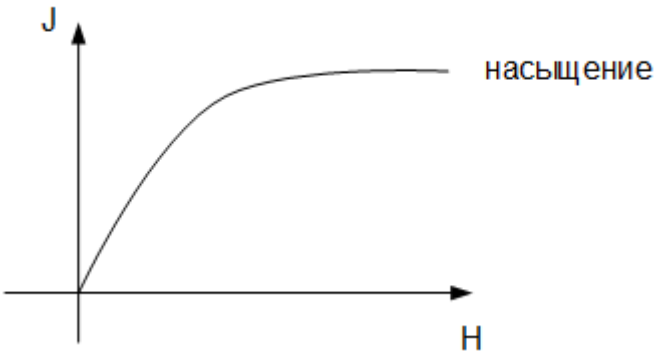

Рис. 12.1. Основная кривая намагничивания

Нас будет интересовать зависимость магнитного поля, которое будет возникать внутри:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 I \tag{12.1}$$

$$\mu_0 H = B_0$$

$\mu_0 I$ - часть, связанная с выстраиванием домена. Построим зависимость B от H и получим линейную зависимость (Рис. 12.2).

Полученная кривая называется *кривой Столетова*. Здесь возникает следующая проблема. Магнитная проницаемость ферромагнетика много больше 1, к тому же

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

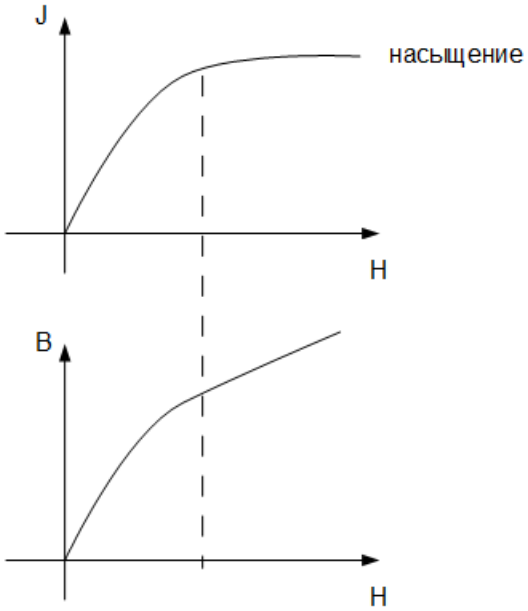

Рис. 12.2. Линейная зависимость B от H

происходит сильное усиление магнитного поля. Сам вопрос о магнитной проницаемости довольно сложный для ферромагнетиков. Если построить зависимость магнитной проницаемости mu от значения поля H ($\mu \sim \frac{B}{H}$), то получаем следующую картину (Рис. 12.3).

Сначала магнитная проницаемость ферромагнетика растет, достигает максимума, а потом начинается спад до единицы.

$$\frac{B}{H} = \frac{\mu_0(H+I)}{H} = \mu_0(1+\frac{I}{H}) \tag{12.2}$$

Значение магнитной проницаемости ферромагнетика очень сильно зависит от то-

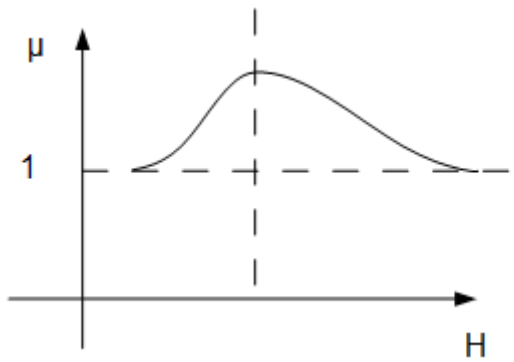

Рис. 12.3. Зависимость магнитной проницаемости mu от значения поля H

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

го магнитного поля, которое прикладывают, но обычно под магнитной проницаемостью ферромагнетика подразумевают максимальную магнитную проницаемость, которая реализуется, когда фактически все домены выстраиваются по полю.

Если начали снимать зависимость B от H (допустим ферромагнетик до этого не находился в магнитном поле), то сначала пойдет основная кривая намагниченности, а дойдя до максимально значения, начинаем убирать H, и кривая поменяет свое направление и будет выглядеть как на (Рис. 12.4).

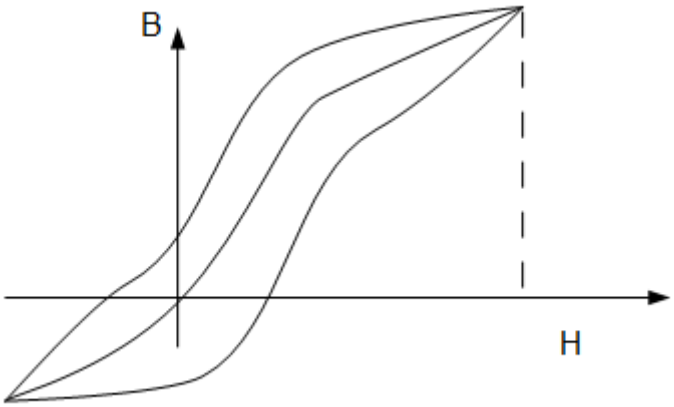

Рис. 12.4. Зависимость магнитной проницаемости B от H

Кривая не будет повторять первоначальный ход. Когда мы начинаем уменьшать магнитное поле, не все домены поворачиваются, часть из них остается в том положении, в котором они оказались, когда были в сильном магнитном поле. Это явление называется - *гистерезис магнитной кривой.*

$0a$ - остаточное намагничивание.

$0b$ - коэрцитивная сила.

Если имееется большая остаточная намагниченность, то снимаем внешнее поле и магнитные свойства железа сохраняются. Это необходимо для постоянных магнитов. Чтобы создать хороший постоянный магнит, необходимо его намагнитить в поле, он должен обладать большой остаточной намагниченностью. Очень часто ферромагнетики используют в трансформаторах в качестве сердечника с большой магнитной проницаемостью. Когда мы подаем переменное напряжение, чтобы изменить амплитуду переменного напряжения, то постоянно происходит перемагничивание с частотой, к примеру, 50Гц. Поэтому коэрцитивная сила должна быть маленькой.

Теперь выясним, почему возникают ферромагнитное свойство вещества и такая намагниченность. Для анализа происхождения рассмотрим, в каких материалах воз-

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

никает довольно сильный ферромагнетизм.

В первую очередь, в железе. В нем есть недостроенная d - оболочка и валентные электроны железа, они взаимодействуют между собой таким образом, что их спины выстраиваются при попарном взаимодействии одинаковым образом. В этом случае происходят маленькие магнитные моменты, а ферромагнетизм связан в основном со спином этих моментов. Орбитальный момент не вносит сюда практически никакого вклада.

Принцип Пауля для многоэлектронных систем. Теория Гайзенберга-Френкеля

Если необходимо описать смешанное электронное состояние, то берется волновая функция.

$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1) \tag{12.3}$$

Существует принцип Пауля для многоэлектронных систем, по которой итоговая волновая функция должна быть симметричной. Антисимметрия возникает за счет спинового компонента. Если в формуле стоит $+$, то спины должны быть антисимметричны, но раз здесь ферромагнетизм, то будет стоять $-$, но тогда спины будут направлены в одну сторону.

Если $U > 0$, тогда решение будет связано с ферромагнитной ориентацией, и тогда:

$$U = 2E_0 + \frac{A+B}{1+S^2}$$

Это будет решением уравнения Шредингера для каждого из валентных электронов. A – кулоновский интеграл, B – обменный интеграл, а S – интеграл перекрывания.

$$A = e^2 \int_V \psi_A^2(1)\psi_B^2(2) f(r) dV \tag{12.4}$$

$$f(r) = \left(\frac{1}{rab} - \frac{1}{ra_2} - \frac{1}{rb_1} + \frac{1}{r_{1,2}} \right) \tag{12.5}$$

Обменный интеграл B будет выглядеть так:

$$B = e \int \psi_A(2)\psi_B(1)\psi_B(2)\psi_A(1) f(r) dV \tag{12.6}$$

Эти функции уже не несут роли электронной плотности. В этом случае нет явного физического смысла, но он может приводить и к повышению энергии в системе и к понижению.

Если $U < 0$ получаем следующий результат:

$$U = 2E_0 + \frac{A - B}{1 - S^2}$$

Когда $U > 0$ - это ферромагнетизм. Когда $U < 0$ - антиферромагнетизм. Это качественная теория и называется *теорией Гайзенберга - Френкеля*. Она примитивна, плохо описывает ферромагнетизм, так как изначально были взяты только валентные электроны, они слабо связаны с ядром в металле. На самом деле, ферромагнетизм проявляется не только у железа. К примеру, если есть недостроенные $4D$ - оболочки, то это тоже активные ферромагнетики.

Допустим, ферромагнитные свойства проявляет окись железа Fe_2O_3. В этом случае проявляется не прямой, а косвенный ферромагнетизм, а он описывается более сложной теорией. Когда мы пытаемся описывать ферромагнетизм редкоземельных элементов с помощью квантовой механики, то там электронные оболочки очень сильно взаимодействуют с ядром и это взаимодействие будет влиять на те варианты решения, которые описывают ферромагнетизм.

Получается, что для каждой системы необходимо описывать свою теорию, и это связано с индивидуальными свойствами оболочки, различными волновыми функциями.

Решение даже для двух связанных электронов предполагает две ориентации:

1) Ферромагнетизм
2) Антиферромагнетизм

   Проявляется в таком, к примеру, соединении - MnO

Со временем ферромагнетик старается расположиться так, чтобы магнитный момент доменов был как можно меньше. Потом мы начинаем прикладывать поле, домен начинает ориентироваться по полю. Если это антиферромагнетик, тогда домены будут расположены в том числе и в промежуточном состоянии, переходя от одного положения в другое. Получаем неупорядоченное движение спина. Для ферромагнетиков здесь также может быть максимальная неоднородность спинов.

Важно то, что в области повышенной концентрации спинов в доменных стенках, они химически активны, и в значительной степени определяют те процессы, которые происходят в данных системах.

Ферримагнетики и антиферримагнетики

Существуют также *ферримагнетики* и *антиферримагнетики*. Отличие от ферромагнетиков состоит в том, что подбираются элементы, в которых происходит частичная компенсация, либо частичное усиление магнитных моментов. Используя различ-

ные типы соединений и разное расстояние между активными элементами. Можем получить практически любую магнитную проницаемость.

В парамагнетике $\chi \sim \frac{C}{T}$ по закону Кюри. К ферромагнетикам это в явном виде не относится, так как это большие домены — они имеют большие размеры и температурные движения на них не сказываются. В то же время, при высокой температуре может происходить явление, когда домены разрушаются и ферромагнетик превращается в парамагнетик. Температура, при которой это происходит, называется *температурой Кюри*.

$$\chi \sim \frac{C}{T - T_K} \tag{12.7}$$

Этот закон называется *законом Кюри - Вейса*.

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ФИЗИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in

ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ