

Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
«Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники»

Кафедра физики

**Н.Т. Квасов**

***ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ***

УДК 53(075.8)

Минск 2006

ББК 22.3 я73  
К 32

**Р е ц е н з е н т ы:**

кафедра физики Белорусского государственного технологического университета (зав.кафедрой, д-р физ.-мат. наук, профессор И.И. Наркевич);  
декан физического факультета БГУ, заведующий кафедрой физики  
твёрдого тела, д-р физ.-мат. наук, профессор В.М. Анищик

**Квасов Н.Т.**

К 32 Лекции по физике /Н.Т. Квасов. – Мн.: БГУИР, 2006. – 167 с.: ил.

ISBN 985-444-926-2

В курсе лекций компактно изложены основные положения нерелятивистской квантовой механики и статистической физики. Дано краткое и доступное изложение элементов теории групп с ее применением в кристаллофизике и детальная иллюстрация «рождения» тензора как с точки зрения математического формализма, так и в плане анализа физических свойств кристаллов. Подробно изложены физические механизмы формирования упругих, тепловых и электрических свойств твёрдого тела с использованием потенциала парного взаимодействия. Впервые в курсе общей физики изложены основы теории реальных кристаллов и принципы современной теории критических явлений.

Для студентов всех специальностей и форм обучения БГУИР.

**УДК 53(075.8)  
ББК 22.3 я73**

ISBN 985-444-926-2

© Квасов Н.Т., 2006  
© БГУИР, 2006

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	5
Часть I. Квантовая механика и статистическая физика .....	7
Квантовая механика .....	8
<b>1. Предпосылки создания новой теории микромира .....</b>	<b>8</b>
2. Уравнение Шредингера .....	20
3. Математические основания квантовой механики .....	26
3.1. Многомерные линейные пространства операторов .....	27
3.2. Линейные самосопряженные операторы .....	28
4. Физико-математический формализм квантовой механики .....	33
5. Операторы квантовой механики.....	34
6. Описание квантово-механических систем с помощью уравнения Шредингера .....	38
6.1. Свободное движение частицы .....	38
6.2. Движение частицы через потенциальный барьер.....	39
6.3. Движение атомных частиц внутри потенциального ящика .....	41
6.4. Движение одномерного гармонического осциллятора .....	42
6.5. Атом водорода .....	43
7. Собственный механический и магнитный момент электрона .....	47
8. Системы из одинаковых частиц .....	49
9. Атом гелия.....	51
<b>Статистическая физика .....</b>	<b>53</b>
10. Общие положения теории .....	53
11. Функции распределения в статистической физике .....	59
11.1. Микроканоническое распределение .....	59
11.2. Каноническое распределение .....	59
11.3. Большое каноническое распределение .....	60
11.4. Статистические распределения Ферми и Бозе .....	61
11.5. Распределение Максвелла – Больцмана .....	62
12. Использование функций распределения для оценки физических характеристик систем .....	64
12.1. Средние значения некоторых характеристик движения молекул в идеальном газе .....	64
12.2. Вычисление свободной энергии идеального газа.....	64
12.3. Средняя энергия квантового осциллятора .....	66
12.4. Уравнение состояния для Ферми- и Бозе-газов .....	67
13. Теплоемкость твердого тела .....	68
14. Фазовые переходы .....	71
14.1. Теория среднего поля .....	72
14.2. Теория Ландау .....	74
15. Основные идеи современной теории критических явлений.....	80

<b>Часть II. Вещество как мир взаимодействующих атомов</b> .....	<b>87</b>
<b>1. Математическое отступление</b> .....	<b>88</b>
<b>2. Потенциальная энергия взаимодействия атомов и типы связей в кристаллах</b> .....	<b>98</b>
3. Симметрия и свойства кристаллов .....	108
3.1. Обратная решетка и элементы кристаллографии .....	112
3.2. Описание движения электронов в кристаллическом пространстве .....	115
3.3. Зоны Бриллюэна, ячейка Вигнера – Зейтца .....	121
4. Физические свойства твердых тел .....	122
4.1. Упругие свойства твердых тел .....	123
4.2. Тепловые свойства твердых тел .....	130
4.2.1. Фононы .....	131
4.2.2. Тепловое расширение твердых тел .....	135
4.3. Электрическая проводимость твердых тел .....	138
4.4. Физические механизмы формирования электрического сопротивления в металлах .....	140
5. Введение в физику реальных кристаллов .....	146
5.1. Дислокации и их свойства .....	147
5.2. Теория дислокаций .....	151
5.3. Движение дислокаций, их взаимодействие и коллективные эффекты .....	158
5.4. Многоуровневая модель формирования дефектов .....	162
Литература .....	166

## ВВЕДЕНИЕ

*«Если в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то какое утверждение, составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию? Я считаю, что это - атомная гипотеза (можно назвать ее не гипотезой, а фактом, но это ничего не меняет): **Все тела состоят из атомов – маленьких телец, которые находятся в непрерывном движении и притягиваются на небольших расстояниях, но отталкиваются, если одно из них плотнее прижать к другому.***

*В одной этой фразе, как вы убедитесь, содержится невероятное количество информации о мире, стоит лишь приложить к ней немало воображения и чуть соображения».*

Р. Фейнман

Данный курс лекций – иллюстрация того, как «немного воображения и чуть соображения» ученых привели к созданию теории твердого тела, базирующейся на законах взаимодействия движущихся атомов, и как взаимодействующие атомы с их специфическими характеристиками образуют физические свойства конденсированного состояния. Этот материал рекомендуется студентам технических университетов, и в первую очередь студентам БГУИР, где физика является базовой дисциплиной. Особое внимание в лекциях уделяется главной задаче теории твердого тела: связать поведение взаимодействующих атомов на микроуровне с макроскопическими свойствами твердых тел.

Первоочередной задачей было представить наиболее значимые лекции по нерелятивистской квантовой механике и статистической физике. Здесь всегда возникают трудности, так как весьма непросто изложить основы этих областей физики в течение одного семестра, когда надо остановиться не только на формальной схеме теории, но и ее применении в различных областях науки и техники. Упрощения, иногда дающие возможность зримо, «на пальцах» изложить некоторые положения квантовой механики, в данном случае неприемлемы, так как выпускники нашего университета в своей практике будут иметь дело с приборами и устройствами, работающими на квантово-механических принципах.

Тем более, что в современной, бурно развивающейся информатике грядет эра квантовых компьютеров, и постепенно цивилизация переходит на технические устройства, в которых «строительным кирпичиком» является небольшая группа атомов, а то и сам атом (наноэлектроника). Здесь без знания принципов

квантовой теории просто не обойтись. Кроме того, квантовая теория дает наиболее общий взгляд на устройство всего мироздания, и законы классической физики можно рассматривать как частные случаи или приближения этой теории.

В раздел, посвященный статистической физике, впервые введена лекция по основным идеям, составляющим суть современной теории критических явлений.

В этих лекциях, выражаясь словами Р. Фейнмана, «...я буду рассказывать, как устроена Природа, но если вам не нравится, как она устроена, это будет мешать вашему пониманию. Физики научились решать эту проблему: они поняли, что нравится им теория или нет – неважно. Важно другое – дает ли теория предсказания, которые согласуются с экспериментом... Тут не имеет значения, хороша ли теория с философской точки зрения, легка ли для понимания, безупречна ли с точки зрения здравого смысла ...»

Я благодарен Ю.И. Савиловой за внимательное прочтение текста лекций и полезные дискуссии, что привело к существенной переработке отдельных разделов.

Библиотека БГУМР

**Часть I**

**КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА  
И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА**

# КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

## 1. Предпосылки создания новой теории микромира

То, что человечество узнало о законах природы до XX века, носит название классической физики. Она дает количественное описание природы на макроскопическом уровне, когда микроструктуру материи можно не учитывать. В классической физике материя представлена двумя не связанными между собой формами: веществом, состоящим из дискретных частиц, описываемых уравнениями Ньютона, и непрерывным электромагнитным излучением, описываемым уравнениями Максвелла. Единое описание природы, согласованное с универсальным принципом атомизма на микроуровне и вместе с тем приводящее к качественно различным макроскопическим формам материи, было достигнуто в рамках квантовой физики – одного из величайших достижений человеческого разума в XX веке. Создание квантовой механики началось с решения двух проблем: построения теории равновесного теплового излучения абсолютно черного тела и интерпретации линейчатых спектров излучения атомов.

Согласно законам классической статистической физики, во всякой системе, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, энергия распределяется равномерно по всем степеням свободы. Поскольку у электромагнитного поля число степеней свободы бесконечно велико, то отсюда следовал парадоксальный и не соответствующий экспериментам вывод, что система частиц (имеющая всегда конечное число степеней свободы) не может находиться в равновесии с электромагнитным полем.

С другой стороны, очевидно, что равновесие между излучением и веществом должно быть естественным фактом, так как установлено, что при повышении температуры интенсивность излучения растет. Если, например, равновесие нарушено и тело излучает энергии больше, чем поглощает, то это приводит к понижению температуры тела (внутренняя энергия уменьшается). Понижение температуры прекратится в тот момент, когда излучаемая и поглощаемая энергии будут равны. И, наоборот, если тело излучает энергии меньше, чем поглощает, то за счет большой поглощаемой энергии его температура будет возрастать. Повышение температуры прекратится, когда опять же излучаемая и поглощаемая энергии сравняются. Для анализа этой проблемы и рассмотрения истории ее решения введем соответствующие энергетические характеристики поля, излучаемого веществом.

Излучательную способность тела  $r_{\omega,T}$  определим следующим образом:

$$r_{\omega,T} = \frac{dR_{\omega,T}}{d\omega}, \quad (1)$$

где  $dR_{\omega,T}$  – поток энергии, испускаемый единицей поверхности тела в интервале частот  $d\omega$ .

Энергетическая светимость  $R_T$ , представляющая собой поток энергии, испускаемый единицей поверхности излучающего тела по всем направлениям, в свою очередь может быть определена формулой

$$R_T = \int_0^{\infty} r_{\omega,T} d\omega. \quad (2)$$

Поглощательная способность тела  $\alpha_{\omega,T}$  определяется из соотношения

$$\alpha_{\omega,T} = \frac{d\Phi'_{\omega}}{d\Phi_{\omega}}, \quad (3)$$

где  $d\Phi_{\omega}$  – поток электромагнитной энергии, падающий на элементарную площадку;  $d\Phi'_{\omega}$  – часть этого потока, поглощенная телом. Здесь опять же речь идет о потоках электромагнитных волн, частота которых лежит в интервале от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ .

Если тело полностью поглощает всю падающую на него энергию, то оно называется абсолютно черным. В этом случае  $\alpha_{\omega,T} = 1$ . Если  $\alpha_{\omega,T} \equiv \alpha_T < 1$ , то тело называется серым. Кирхгофом был получен закон, устанавливающий связь между излучательной и поглощательной способностями тела:

$$\frac{r_{\omega,T}}{\alpha_{\omega,T}} = \varphi(\omega, T), \quad (4)$$

где функция  $\varphi(\omega, T)$  не зависит от природы тела и является универсальной функцией частоты и температуры.

Для абсолютно черного тела ( $\alpha_{\omega,T} = 1$ ;  $R_T \equiv R'_T$ ) справедлив закон Стефана – Больцмана:

$$R'_T = \int_0^{\infty} \varphi(\omega, T) d\omega = \sigma T^4, \quad (5)$$

где коэффициент  $\sigma$  называется постоянной Стефана – Больцмана, численное значение которой равно  $5,7 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup> · К<sup>4</sup>). Для удобства рассуждений введем плотность энергии излучения  $u(T)$  и ее спектральную компоненту  $u(\omega, T)$ :

$$u(\omega, T) = \frac{4}{c} \varphi(\omega, T), \quad (6)$$

где  $c$  – скорость света.

Экспериментальная зависимость  $u(\omega, T)$  от частоты приведена на рис.1.

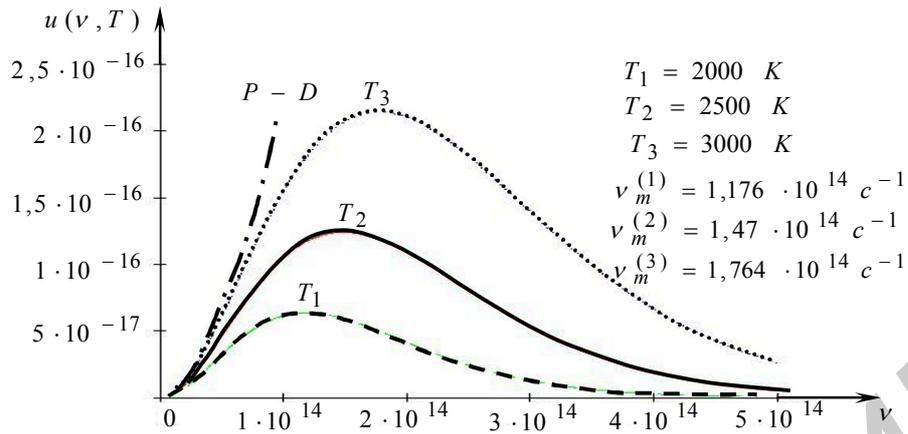


Рис.1

Однако совершенно непросто оказалось теоретически оценить поведение спектральной плотности энергии в зависимости от частоты. Первую попытку в этом направлении в 1893 г. предпринял В. Вин. Он показал, что равновесную спектральную плотность энергии излучения можно представить следующей функцией:

$$u(\omega, T) = \frac{4\omega^3}{c} f\left(\frac{\omega}{T}\right), \quad (7)$$

где  $f\left(\frac{\omega}{T}\right)$  – функция частоты и температуры.

Из этой формулы следует так называемый закон смещения Вина:

$$T \cdot \lambda_m = b, \quad (8)$$

где  $\lambda_m$  – длина волны, на которую приходится максимум спектральной плотности излучения,  $b = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{К}$ .

Таким образом, при увеличении температуры максимум спектральной плотности энергии излучения сдвигается в сторону более коротких волн (или в более высокочастотную область спектра). Исходя из теоремы о равновесном распределении энергии по степеням свободы в системе стоячих электромагнитных волн в замкнутом объеме, Рэлей и Джинс получили явное выражение для  $u(\omega, T)$ :

$$u(\omega, T) = \frac{2\omega^2}{\pi c^3} k_B T, \quad (9)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ . При низких частотах теоретическая зависимость  $u(\omega, T)$  (9) хорошо согласуется с экспериментом.

Однако при высоких частотах наблюдается существенное различие в поведении экспериментальной и теоретической зависимостей (см. рис.1). Действительно, согласно закону Рэлея–Джинса при  $\omega \rightarrow \infty$  величина  $u(\omega, T)$  становится бесконечной. В эксперименте же спектральная плотность энергии излучения достигает максимума при  $\nu = \nu_m$ , а затем начинает убывать, стремясь на бесконечности к нулю. Такая парадоксальная ситуация получила название «ультрафиолетовой катастрофы».

Правильный вид функции  $u(\omega, T)$ , полностью совпадающей с экспериментом, в 1900 г. получил М. Планк. Размышляя над проблемой «состыковки» степеней свободы твердого тела и электромагнитного поля, этим телом излучаемого, Планк взял за основу подход Рэлея и Джинса в модельном представлении волн в замкнутом объеме. Однако в качестве средней энергии колебания вместо классического значения  $k_B T$  он предложил нечто совсем неслыханное и трудно представимое. Ему слово (14.12.1900 г.): *«Рассмотрим распределение энергии  $U$  между  $N$  осцилляторами с частотой  $\nu$ . Если считать, что  $U$  можно делить беспрестанно, то возможно бесконечное число распределений (и тогда возникает проблема, обозначенная в начале этого раздела – Н.К.). Мы полагаем однако – и это существенный момент всех наших вычислений, – что  $U$  состоит из вполне определенного числа конечных равных частей. Мы используем мировую константу  $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$  эрг·с (в настоящее время принято значение  $h = 6,626 \cdot 10^{-27}$  эрг·с – Н.К.). Эта константа, умноженная на обычную частоту осциллятора  $\nu$ , дает элемент энергии в эргах ...»*

Как всегда, исключительно ясно, последовательно и детально новую, еще не сформировавшуюся теорию анализирует А. Эйнштейн (речь, произнесенная на 81-м собрании общества немецких естествоиспытателей в Зальцбурге, 1909 г.): *«... Так как я не могу предполагать эту теорию общеизвестной, я хочу в краткой форме сообщить самые необходимые сведения о ней.*

*Внутри полости с температурой  $T$  находится излучение определенного, не зависящего от природы тела состава. В единице объема полости находится количество излучения  $\rho d\nu$ , частота которого лежит между  $\nu$  и  $\nu + d\nu$ . Задача заключается в том, чтобы найти  $\rho$  как функцию  $\nu$  и  $T$ . Если в полости находится электрический резонатор с собственной частотой  $\nu_0$  и незначительным затуханием, то электромагнитная теория излучения позволяет вычислить среднюю по времени энергию  $\bar{E}$  резонатора как функцию  $\rho(\nu_0)$ . Благодаря этому задача сводится к определению  $\bar{E}$  как функции температуры. Но последняя задача, в свою очередь, сводится к следующей. Пусть в полости находится очень много  $N$  резонаторов с частотой  $\nu_0$ . Как зависит энтропия этой системы резонаторов от ее энергии?»*

*Чтобы решить этот вопрос, Планк применяет общее соотношение между энтропией и вероятностью состояния, выведенное Больцманом в его исследованиях по теории газов. В общем случае энтропия равна  $k \ln W$ , где  $k$  – универ-*

сальная постоянная и  $W$  – вероятность рассматриваемого состояния. Эта вероятность измеряется числом комплексий, т.е. числом, которое указывает, каким количеством различных способов можно реализовать рассматриваемое состояние. В случае упомянутой выше постановки вопроса состояние системы резонаторов определяется ее полной энергией, так что интересующий нас вопрос гласит: сколько разных способов распределения энергии между  $N$  резонаторами при заданной полной энергии может существовать? Чтобы найти это число, Планк делит полную энергию на равные порции величиной  $\varepsilon$ . Комplexия определяется тем, что указывается, сколько порций  $\varepsilon$  приходится на каждый резонатор. Затем определяется количество таких распределений, дающих заданную полную энергию, и приравнивается  $W$ . Затем из закона смещения Вина, выводимого термодинамическим путем, Планк заключает, что необходимо положить  $\varepsilon = h\nu$ , причем  $h$  означает число, независимое от  $\nu$ . Таким способом он находит свою формулу излучения, подтвержденную всеми выполненными до сих пор опытами.

Теория Планка ведет к следующему предположению. Если излучающий резонатор в самом деле может иметь только значения энергии, кратные  $h\nu$ , то напрашивается предположение, что излучение испускается и поглощается вообще только квантами с такой энергией».

В своей Нобелевской речи, произнесенной в Стокгольме 11 декабря 1911 г. В. Вин подчеркивал: «... Планку принадлежит заслуга введения в теорию новых гипотез, которые дают нам возможность избежать необходимости признания закона Рэлея (имеется в виду закон Рэлея–Джинса – Н.К.). Последний для длинных волн, несомненно, верен, и правильная формула излучения должна, во всяком случае, иметь такую форму, чтобы для длинных волн она переходила в формулу Рэлея, а для коротких – в данный мною закон. Планк поэтому сохраняет в качестве исходной точки распределение энергии по степеням свободы системы. Но он подвергает это распределение энергии одному ограничению, вводя знаменитую гипотезу об элементах энергии: по этой гипотезе энергия не обладает неограниченной делимостью, а может распределяться лишь в некоторых далее неделимых количествах».

Итак, «Планк ввел понятие гармонического осциллятора с частотой  $\omega$  для представления собственного колебания, или моды, электромагнитного поля с частотой  $\omega$  в полости. Осциллятор следует ассоциировать с электромагнитным полем, а не со стенками полости» (Ч.Киттель).

Мы не будем обсуждать здесь правомочность введения М. Планком термодинамической температуры для описания статистического распределения по энергиям совокупности мод электромагнитных колебаний.

Как следует из вышеприведенных цитат, энергия такого осциллятора (находящегося внутри полости) определяется целым числом  $\hbar\omega$ :

$$E_n = n\varepsilon_0, \quad (10)$$

где  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ,  $\varepsilon_0 = \hbar\omega$ ,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $\omega = 2\pi\nu$ ,  $\varepsilon_0$  – квант энергии.

Запишем в общем виде выражение для спектральной плотности энергии теплового излучения:

$$u(\omega, T) = p_\omega \cdot \bar{E}, \quad (11)$$

где  $p_\omega$  – плотность числа осцилляторов в замкнутом объеме,  $\bar{E}$  – средняя энергия осциллятора. Величину  $p_\omega$  можно определить из тех соображений, что число колебаний в интервале  $dk$  (где  $k = \frac{\omega}{c}$  – волновое число) пропорционально

$4\pi k^2 dk$  и, кроме того, существуют два независимых колебания, различающиеся поляризацией. Исходя из этого получено

$$p_\omega = \frac{2\omega^2}{\pi c^3}. \quad (12)$$

Тогда выражение для  $u(\omega, T)$  перепишем следующим образом:

$$u(\omega, T) = \frac{2\omega^2}{\pi c^3} \bar{E}. \quad (13)$$

Если среднюю энергию осциллятора  $\bar{E}$  определить с точки зрения классической статистической физики (а она равна  $k_B T$ ), то из (13) получим закон Рэлея – Джинса. Среднюю энергию такого осциллятора определим с учетом того, что в равновесном состоянии распределение мод колебаний (осцилляторов) по значениям энергии подчиняется закону Больцмана. И тогда вероятность  $W_n$  того, что энергия осциллятора имеет значение  $E_n$ , может быть записана как

$$W_n = e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \left( \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \right)^{-1}. \quad (14)$$

Среднее значение  $\bar{E}$  определим по известной формуле теории вероятностей

$$\bar{E} = \sum_n W_n E_n. \quad (15)$$

Подставляя в (15) выражение (10) и (14) получим

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}. \quad (16)$$

В конечном итоге с учетом (16) спектральная плотность энергии равновесного теплового излучения (13) запишется в виде следующей формулы:

$$u(\omega, T) = \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^3} = \frac{1}{\frac{\hbar\omega}{e^{k_B T} - 1}}. \quad (17)$$

Это выражение называется законом Планка для равновесного теплового излучения.

При малых частотах, когда  $\hbar\omega \ll k_B T$ , закон Планка (17) переходит в закон Рэлея – Джинса (9). При больших частотах, когда  $\hbar\omega \gg k_B T$ , из формулы (17) следует

$$u(\omega, T) = \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^3} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}, \quad (18)$$

что хорошо согласуется с экспериментом.

Кроме того, из формулы Планка следуют закон Стефана – Больцмана, закон смещения Вина, а также определяется постоянная Стефана – Больцмана.

Введение М. Планком кванта энергии  $\varepsilon_0$  и следующая из этого дискретность уровней энергии осциллятора было революционным шагом в физике. *«И я думаю, – писал впоследствии М. Планк, – что не слишком далеко захожу, утверждая, что этой гипотезой заложен фундамент для новой теории, которой суждено пролить новый свет на частности процессов в мире молекул».* Не «частности процессов в мире молекул» осветила великая идея М. Планка, – она дала людям совершенно новое видение устройства материального мира и явилась базой для нового витка развития цивилизации.

Проблема интерпретации линейчатых спектров восходит к 1885 г., когда Бальмер показал, что длины волн  $\lambda$  известных в то время спектральных линий атомарного водорода могут быть представлены формулой

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad n=3, 4, 5, \dots, \quad (19)$$

где  $B$  – некоторая постоянная.

Позднее Ридберг переписал эту закономерность в следующем виде:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B} \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (20)$$

Обозначая через  $\chi$  обратную длину волны  $\frac{1}{\lambda}$ , связанную с частотой  $\nu$  через скорость света  $c$ ,  $\nu = c\chi$ , получим соотношение

$$\chi = R' \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (21)$$

или

$$\chi = \frac{R'}{2^2} - \frac{R'}{n^2}. \quad (22)$$

Ритцем было показано, что не только серия Бальмера, но и другие серии спектральных линий атомного водорода могут быть представлены общей формулой

$$\chi = \frac{R'}{n'^2} - \frac{R'}{n^2} = T_{n'} - T_n, \quad (23)$$

$n - n' \geq 1$ ;  $T_n$  – называется термом. Эта формула записывается еще в следующем виде:

$$\nu = R \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (24)$$

$R$  и  $R'$  называются постоянными Ридберга,  $R = cR'$ ;  $R = 3,288 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ .

Серии образуются в соответствии с (23), (24) следующим образом (табл.1):

Таблица 1

Серия	$n'$	$n$
Лаймана	1	2, 3, ...
Бальмера	2	3, 4, ...
Ритца – Пашена	3	4, 5, ...
Брэккета	4	5, 6, ...
Пфунда	5	6, 7, ...
Хэмфри	6	7, 8, ...

Формула (24) выражает закон, называемый комбинационным принципом. Он находится в резком противоречии с основными положениями классической механики и электродинамики. Действительно, движущийся вокруг ядра электрон, имея нормальное ускорение  $a_e$ , должен терять на излучение энергию  $\varepsilon$ , определяемую соотношением

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 c^3} a_e^2, \quad (25)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная (не путать с квантом энергии в формуле (10)). В результате таких потерь энергии электрон обязан за очень малое время упасть на ядро, чего на самом деле не наблюдается. Строгое решение этой проблемы было найдено в рамках квантовой теории на базе уравнения Шредингера.

XVIII и XIX вв. были ознаменованы триумфальными взлетами волновой теории света. Разнообразные явления интерференции и дифракции могли быть объяснены только на основе волнового подхода и гипотеза Ньютона (который «гипотез не измышлял») о корпускулярной природе света была надолго забыта. И только в 1905 г. для объяснения явления фотоэффекта пришлось вновь обратиться к ньютоновской идее. Как известно, фотоэффект (внешний) заключается в испускании рядом веществ электронов при воздействии света, падающего на поверхность. Наблюдающиеся закономерности этого физического явления в принципе не могут быть объяснены с точки зрения волновой теории света.

При составлении закона сохранения энергии для фотоэффекта А. Эйнштейн предположил, что свет поглощается и излучается квантами  $\hbar\omega$ . При этом смысл квантовой теории света состоит не в том, что распространяющийся световой поток надо рассматривать как рой частиц, каждая из которых имеет энергию  $\hbar\omega$  и импульс  $\hbar k$ , а в том, что обмен энергией и импульсом между веществом и светом является процессом генерации и поглощения квантов света. В случае фотоэффекта энергия поглощенного веществом кванта света  $\hbar\omega$  идет на совершение работы выхода  $A$  электрона из вещества и сообщение ему кинетической энергии  $T_m$  (А. Эйнштейн):

$$\hbar\omega = A + T_m. \quad (26)$$

В 1922 г. А. Комптон, рассматривая рассеяние рентгеновского излучения на электронах, для интерпретации результатов эксперимента предположил, что квант излучения рассеивается на электроне целиком, как в случае столкновения двух бильярдных шаров. Рассеяние рентгеновских лучей осуществляли в веществах, где электроны слабо связаны с ядром (парафин, графит). В этом случае при большой энергии кванта рентгеновского излучения по крайней мере для внешних электронов их энергией связи можно пренебречь и рассматривать как свободные покоящиеся частицы.

Для такой системы можно записать:

$$\vec{p}_\gamma + \vec{p}_e = \vec{p}'_\gamma + \vec{p}'_e; \quad (27)$$

$$E_\gamma + E_e = E'_\gamma + E'_e, \quad (28)$$

где  $\vec{p}_\gamma$ ,  $\vec{p}_e$  – соответственно импульсы кванта излучения и электрона;  $E_\gamma$ ,  $E_e$  – соответствующие энергии. Величины без штрихов характеризуют систему до столкновения, штрихованные, соответственно, после столкновения.

Решая совместно уравнения (27) и (28) с учетом релятивистских эффектов, А. Комптон получил, что при рассеянии рентгеновского излучения на электроне происходит изменение длины волны  $\Delta\lambda$ :

$$\Delta\lambda = \frac{4\pi\hbar}{m_e c} \sin^2 \frac{\Theta}{2}, \quad (29)$$

где  $\Theta$  – угол между импульсом исходного и рассеянного кванта. Эти опыты являются прямым подтверждением наличия у кванта рентгеновского излучения импульса  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ , где  $\vec{k} = \frac{\hbar\omega}{c}\vec{n}$ ,  $\vec{n}$  – единичный вектор, направление которого совпадает с направлением движения кванта.

Однако как совместить корпускулярные представления о свете с волновым характером его распространения, которое особенно ярко проявляется при интерференции и дифракции? Так как волновой подход не позволяет описать корпускулярные свойства света, а описание движения фотона как частицы не может использоваться для рассмотрения интерференции и дифракции, в фундаментальной теории необходимо положить качественно иные понятия и категории, на базе которых возможна непротиворечивая интерпретация результатов экспериментов. *«И если эти понятия покажутся непривычными, а в некоторых случаях*

даже абсурдными, то это никоим образом не должно смущать нас. Главное, чтобы предсказания теории совпадали с экспериментом. Ведь не смущает же нас такое понятие, как плотность населения в стране, равная, например, 29,3 человека на квадратный километр. Мы не сможем вразумительно объяснить, что такое 29,3 человека, находящиеся на этом квадратном километре, так как физического смысла эта величина не имеет. Но главное то, что величина 29,3, умноженная на площадь всей территории, позволяет получить количество людей, проживающих в этой стране, что имеет вполне определенный физический смысл» (Р. Фейнман). И таких примеров можно привести достаточно много.

Корпускулярно-волновая природа света была не единственным сюрпризом, который природа преподнесла человеку. Еще более серьезная проблема обозначилась при описании движения микрочастиц. Понятие частицы считалось незыблемым и потому проблемы с описанием ее движения оказались более чем странными и неожиданными. Движение частиц и их систем в классической физике, как известно, описывается законом Ньютона:

$$\sum_i \vec{F}_i = m\vec{a}, \quad (30)$$

где  $\vec{F}_i$  – силы, действующие на тело;  $\vec{a}$  – ускорение,  $\vec{a} = \frac{d^2\vec{S}}{dt^2}$ .

Решая это дифференциальное уравнение, мы получим, в частности, траекторию движения частицы, т.е. последовательность точек, проходимых при движении. Однако такой подход оказался не универсальным и эксперименты показывают, что при уменьшении размеров движущейся частицы ей нельзя приписать определенное положение в пространстве. Рассмотрим в связи с этим движение микрочастиц через две близко расположенные щели в экране и проанализируем их дальнейшее поведение (рис. 2).

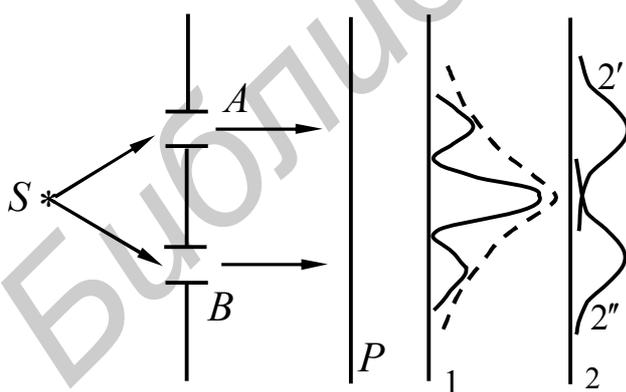


Рис. 2

Пусть, например, электроны испускаются источником  $S$  и после прохождения двух, имеющих в экране щелей  $A$  и  $B$ , поглощаются фотопластинкой  $P$ . Было обнаружено, что в результате поглощения большого числа частиц на пластинке  $P$  возникает дифракционная картина 1, совершенно не похожая на картину 2, которая возникает на фотопластинке, когда сначала закрывают щель  $A$ , а затем на то же время – щель  $B$

( $2'$  – закрыта щель  $B$ ,  $2''$  – закрыта щель  $A$ ).

Уменьшая должным образом интенсивность источника, можно убедиться, что дифракционные полосы образуются в результате последовательных ударов отдельных частиц, каждая из которых поглощается в определенной точке пластинки  $P$ . Кроме того, оказывается, что уменьшение интенсивности источника не изменяет характера дифракционной картины, поэтому исключается влияние частицы, проходящей через одну щель, на частицу, проходящую через вторую щель.

Если бы частицы представляли собой движущиеся точки, каждая из которых должна пройти либо через щель  $A$ , либо через щель  $B$  (но не через обе щели сразу), то тогда дифракционная картина, возникающая при прохождении равного числа частиц через каждую из щелей, не зависела бы от того, открыта или закрыта в это время другая щель. Следовательно, когда открыты обе щели, мы должны исключить возможность того, что частица, проходя сквозь экран, обладает определенным положением (либо  $A$ , либо  $B$ ). С другой стороны, очевидно, что каждая частица попадает в определенную точку пластинки  $P$ . Таким образом, мы можем лишь заключить, что частица не имеет определенного положения, за исключением тех мест, где расположены экспериментальные устройства для ее регистрации. Отсюда следует, что прохождение частицы сквозь щели  $A$  и  $B$  экрана есть волновой процесс. В этой связи мы не в состоянии даже предсказать, через какую именно щель проходит данная частица, так как в месте расположения экрана она не имеет определенного положения. Конечно, если передвинуть пластинку непосредственно к экрану, то можно экспериментально убедиться в том, что данная частица прошла через эту, а не через другую щель. Однако это изменит наше экспериментальное устройство и воспрепятствует наблюдению дифракционных полос, т.е. разрушит само явление дифракции.

Такое поведение микрочастиц во всех тонкостях аналогично дифракции волн на щелях, и в связи с этим Луи де Бройль в 1923 г., основываясь на единстве природы в микромире, предложил рассматривать движущуюся микрочастицу как некую волну  $\psi$ , распространяющуюся в пространстве и ведущую себя в соответствии с таким (волновым) статусом:

$$\psi(x, t) = Ce^{i(\omega t - kx)}, \quad (31)$$

где  $C$  – некоторая комплексная постоянная;

$$\omega = \frac{E}{\hbar}; \quad k = \frac{p}{\hbar} = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (32)$$

где  $\omega$  – частота волны де Бройля;  $k$  – волновое число;  $E$  – энергия частицы;  $p$  – ее импульс;  $\lambda$  – длина волны де Бройля.

Формулы (32) представляют собой связь между волновыми ( $\omega, k$ ) и корпускулярными ( $E, p$ ) характеристиками процесса распространения частицы.

Революционная гипотеза де Бройля в скором времени (1927 г.) была блестяще подтверждена в многочисленных экспериментах по дифракции микрочастиц (электронов, атомов, молекул) Дэвиссоном, Джермером, Тартаковским, Томсоном, Штерном, Эстерманом и др. Однако проблема корпускулярно-

волнового дуализма оказалась весьма необычной для традиционного восприятия.

Для выяснения более глубоких закономерностей, связанных с волновой природой микрочастиц, А.Д. Суханов предлагает провести более подробное сопоставление опытов по дифракции с одиночными электронами и с потоком «одинаковых» электронов: *«До сих пор мы сравнивали лишь вероятности прохождения одиночных электронов через различные щели в целом, по существу не вдаваясь в детали их распределения по экрану. Этого оказалось достаточно, чтобы убедиться в том, что способностью к интерференции обладает даже одиночный электрон. Вместе с тем, очевидно, что сам по себе одиночный электрон не в состоянии дать на экране целостную дифракционную картину, ибо, согласно принципу атомизма, он всегда регистрируется локально. Однако при длительном наблюдении обнаруживается полное соответствие между распределением вероятностей попадания на экран одиночных электронов и распределением чисел попавших на экран электронов в потоке «одинаковых» электронов. Подобное соответствие, разумеется, не случайно. Здесь заключена глубокая физическая идея, которую мы раньше не подчеркивали. Волновыми свойствами обладает каждый электрон, но эти свойства потому и носят вероятностный характер, что они отражают его принадлежность к совокупности (ансамблю) «одинаковых» электронов. Поэтому для более наглядного проявления волновых свойств одиночного электрона необходимо проводить наблюдения над всем ансамблем. Тем самым волны де Бройля одновременно являются характеристикой и одиночного электрона, и ансамбля «одинаковых» электронов. В опытах по дифракции наша уверенность в «одинаковости» всех одиночных электронов была основана на том, что эти электроны специально отбирались или «приготавливались» к измерению. Практически это делалось с помощью макроскопического устройства, выделявшего электроны с одинаковыми физическими характеристиками ( $E$  и  $\vec{p}$ ). После такого отбора каждый одиночный электрон способен проявить на опыте лишь те свойства, которыми он потенциально обладает как член определенным образом приготовленного ансамбля «одинаковых» электронов.*

Задачей номер один теперь стало создание физико-математического формализма, с помощью которого оказалось бы возможным описание столь необычного поведения микрочастиц. Нам нужно вывести уравнение, дополнив которое начальными и граничными условиями для волновой функции  $\psi(\vec{r}, t)$ , мы могли бы получить развитие физического состояния микрообъекта в пространстве и времени.

## 2. Уравнение Шредингера

Есть ли другой способ описания движения частицы в пространстве, отличный от (30)? Рассмотрим ансамбль, состоящий из  $N$  частиц, и для его описания введем конфигурационное  $3N$ -мерное пространство. В таком пространстве состояние **всего** ансамбля будет представлено изображающей точкой. Пусть эволюция данной системы, находящейся во внешнем поле  $U$ , происходит в течение определенного времени  $\tau$ . Разобьем  $\tau$  на интервалы, разделенные моментами времени  $t_1, t_2, t_3, \dots$  (в пределе – бесконечно малые интервалы). Каждому моменту  $t_i$  в конфигурационном пространстве будет соответствовать точка, характеризуемая радиусом-вектором  $\vec{r}^{(i)} = (\vec{r}_1^{(i)}, \vec{r}_2^{(i)}, \vec{r}_3^{(i)}, \dots, \vec{r}_N^{(i)})$ . Здесь  $\vec{r}^{(i)}$  –  $3N$ -мерный вектор. «Газ» таких точек будем характеризовать их плотностью  $w$  (число точек в единице объема конфигурационного пространства). Вероятность  $dW$  того, что система частиц находится в элементе объема  $dV$  такого пространства, можно формально представить как

$$dW = w dV, \quad (33)$$

где  $dV = dx_1 dy_1 dz_1 \cdot dx_2 dy_2 dz_2 \dots dx_N dy_N dz_N$ ,  $w$  – определяет плотность вероятности.

Стационарное течение точек «газа» в этом случае может быть описано обычным уравнением непрерывности

$$\frac{\partial w(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0, \quad (34)$$

где

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = w(\vec{r}, t) \cdot \vec{v}, \quad (35)$$

$\vec{v}$  –  $3N$ -мерная скорость,  $\vec{j}$  – плотность потока «газа»,  $\vec{\nabla} = \vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z}$ ,  $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$  – орты системы координат.

Величина  $w(\vec{r}, t)$  как обычно нормируется условием  $\int_V w(\vec{r}, t) dV = 1$ .

Известно, что распространение электромагнитных волн в среде характеризуется волновыми уравнениями для векторов  $\vec{E}$  и  $\vec{H}$ . В частности, для вектора  $\vec{E}$  в свободном пространстве без источников можно записать:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} - v_S^2 \Delta \vec{E}(\vec{r}, t) = 0, \quad (36)$$

где  $v_S$  – скорость электромагнитной волны в среде;  $\Delta$  – оператор Лапласа. Интенсивность  $\mathfrak{S}$  электромагнитного поля, как известно, пропорциональна  $\vec{E} \cdot \vec{E}^*$

$$\mathfrak{S} \sim \vec{E} \cdot \vec{E}^*, \quad (37)$$

где звездочка означает комплексное сопряжение.

Величина  $w$  в формуле (33) также характеризует интенсивность числа изображающих точек в процессе эволюции системы частиц. Поэтому по аналогии с (37) представим величину  $w$  как  $\psi \cdot \psi^*$ , где функция  $\psi$  будет характеризовать амплитуду вероятности развития системы  $N$  точек в конфигурационном  $3N$ -мерном пространстве с течением времени.

Попытаемся теперь определить уравнение для  $\psi$ , которое описывало бы эволюцию  $\psi$  в пространстве и во времени аналогично тому как уравнение (36) описывает развитие  $\vec{E}(\vec{r}, t)$ . Для этого представим скорость  $\vec{v}$  в следующем виде:

$$\vec{v} = A \vec{\nabla} \ln \frac{\psi}{\psi^*} = A \left( \frac{\vec{\nabla} \psi}{\psi} - \frac{\vec{\nabla} \psi^*}{\psi^*} \right). \quad (38)$$

С учетом (38) плотность потока  $\vec{j}$  (35) можно переписать как

$$\vec{j} = A(\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*). \quad (39)$$

Подставляя (39) в (34) получим

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + A \Delta \psi + \Phi \psi = 0, \quad (40)$$

где величины  $A$  и  $\Phi$  предстоит определить из дополнительных условий.

В дальнейших рассуждениях ограничимся случаем движения одной частицы ( $N = 1$ ) теперь уже в трехмерном декартовом пространстве. В этой ситуации в рамках данного формализма следует предположить, что величина  $\psi(\vec{r}, t)$  распределена по определенному объему и в описательном отношении частица как бы «размазана» по пространству (траектория как таковая отсутствует).

Таким образом, возможны два способа описания движения частиц: с помощью уравнений (30) и (40), каждое из которых наиболее адекватно в зависимости от конкретных условий задачи. Взаимоотношения между этими двумя подходами можно проиллюстрировать на примере взаимосвязи между геометрической (лучевой) и волновой оптикой при описании распространения света.

В волновой оптике световое поле представляет собой волновой процесс и описывается векторами напряженностей электрического и магнитного полей, которые в свою очередь можно определить из уравнений Максвелла. В геометрической же оптике предполагается, что свет распространяется по строго определенным траекториям. Переход от волновой оптики к геометрической осуществляется в пределе  $\lambda \rightarrow 0$  ( $\lambda$  – длина световой волны). Амплитуду электрического поля в электромагнитной волне возьмем в виде  $E = E_0 e^{i\varphi}$ . Так как переход к геометрической оптике связан с переходом к малым длинам волн, то это соответствует увеличению фазы  $\varphi$ . В геометрической оптике, кроме того, распространение света осуществляется в соответствии с принципом Ферма, когда разность фаз в начальной и конечной точках минимальна.

Возвращаясь к проблеме описания движения частиц в пространстве, следует отметить, что в классической механике основополагающим в этом отношении

является принцип наименьшего действия, когда реальной траекторией тела является та, вдоль которой величина действия  $S$  минимальна (аналогично для разности фаз в геометрической оптике).

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt, \quad (41)$$

$$L = T - U, \quad (42)$$

где  $L$  – функция Лагранжа,  $T$  – кинетическая энергия,  $U$  – потенциальная энергия.  $L$  является функцией обобщенных координат  $q$ , скоростей  $\dot{q}$  и времени  $t$ .

Если в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$  система имеет определенные положения, характеризующиеся соответственно  $q_1$  и  $q_2$  (в декартовом пространстве это просто  $x_1 y_1 z_1, x_2 y_2 z_2$ ), то истинное движение между указанными ее положениями будет таким, что величина  $S$  примет минимальное для данных условий значение. Кроме того, изменение действия для механической системы при ее смещении во времени определяет ее полную энергию  $H = T + U$  ( $H$  – функция Гамильтона):

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -H. \quad (43)$$

Величина  $S$  имеет размерность действия (Дж·с), такую же как и постоянная Планка, характеризующая в этом отношении масштабы микромира. Для произвольной системы отношение  $\frac{S}{\hbar}$  определяет степень приближения ее к микро- ( $S \geq 1$ ) или макросостоянию ( $S \gg 1$ ). Сопоставляя условие минимизации разности фаз в случае принципа Ферма (геометрическая оптика) и минимизации действия в случае принципа наименьшего действия (механика движущейся частицы), можно предположить следующий вид функции  $\psi$  в уравнении (40):

$$\psi = D e^{i \frac{S}{\hbar}}, \quad (44)$$

где  $D$  – постоянная величина.

Это предположение в первую очередь базируется на описанном в разд. 1 волновом характере поведения микрочастиц. Как будет показано ниже, величина  $\psi$  (44) есть волновая функция квазиклассической физической системы. Она «работает» в рамках действия принципа соответствия, утверждающего совпадение результатов классического и квантового описаний в определенных областях перекрытия. Возрастание  $S$  здесь предполагает переход к классическому описанию движения по траектории, что в свою очередь соответствует  $\lambda \rightarrow 0$  при переходе к геометрической оптике.

Подставляя (44) в уравнение (40), при определенных допущениях получим

$$A = -\frac{i\hbar}{2m}; \quad \Phi = \frac{i}{\hbar} U. \quad (45)$$

С учетом (45) уравнение (40) можно записать в окончательном варианте:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + U(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t). \quad (46)$$

Такое уравнение для описания движения микрочастиц в 1926 г. предложил Э. Шредингер. В этом уравнении волновая функция  $\psi(\vec{r}, t)$  (амплитуда вероятности, вектор состояния,  $\psi$ -функция – с этими названиями она встречается в литературе) характеризует физическое состояние микроскопической системы (ее энергию, импульс, момент импульса, спин). Квадрат ее модуля  $\psi \cdot \psi^*$  есть плотность вероятности обнаружить частицу в данной точке пространства. Такой статус  $\psi$  определяет ее свойства **конечности, непрерывности и однозначности**.

Сразу следует отметить, что «вывод» уравнения Шредингера, приведенный в данном разделе, является только иллюстрацией другого (волнового) способа описания движения частиц.

Уравнение Шредингера можно также представить следующим образом:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{r}, t), \quad (47)$$

где  $\hat{H}$  – оператор полной энергии, или оператор Гамильтона:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}, t). \quad (48)$$

Из уравнения (47) следует, что действие оператора  $\hat{H}$  на волновую функцию приводит к ее изменению во времени и поэтому можно записать

$$\hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \quad (49)$$

То есть оператор  $\hat{H}$  есть оператор сдвига во времени.

О сущности операторов как математических объектов и их свойствах будет рассказано ниже.

Если оператор Гамильтона не зависит от времени, то закономерности движения атомных частиц могут быть получены из решения стационарного уравнения Шредингера. Для этого перепишем уравнение (47) для одномерного случая:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}(x) \psi(x, t). \quad (50)$$

При этом возможно разделение переменных волновой функции  $\psi(x, t)$ :

$$\psi(x, t) = \psi(x) f(t). \quad (51)$$

Подставляя (51) в (50), получим:

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} = E f(t); \quad (52)$$

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x). \quad (53)$$

Уравнение (53) есть уравнение на собственные функции и собственные значения оператора Гамильтона и называется стационарным уравнением Шредингера. Если обозначить собственные функции через  $\psi_n(x)$ , а собственные значения через  $E_n$ , то выражение для волновой функции  $\psi_n(x, t)$  с учетом решения уравнения (52) будет иметь вид

$$\psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \quad (54)$$

Таким образом, состояния с определенным значением энергии  $E_n$  гармонически зависят от времени с частотой  $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$ . Такие состояния называются стационарными. Ниже будет показано, что эти состояния («чистые» состояния) описываются ортогональными собственными функциями оператора  $\hat{H}$ , по которым (как по ортам системы координат) можно разложить любое (произвольное, «смешанное») состояние системы.

Так как уравнение (50) линейно, то его общее решение может быть представлено как суперпозиция стационарных состояний:

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}, \quad (55)$$

где амплитуды  $c_n$  определяют через начальную функцию  $\psi(x, 0)$ :

$$c_n = \int \psi(x, 0) \psi_n^*(x) dx. \quad (56)$$

С другой стороны, стационарные состояния определим как такие состояния, в которых плотность вероятности положения частицы ( $\psi^* \cdot \psi$ ) и плотность тока вероятности

$$\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right)$$

не зависят от времени (хотя сама амплитуда вероятности (54) от времени зависит гармонически). В качестве физического примера стационарного состояния системы возьмем два состояния молекулы аммиака  $CH_4$ , изображенные на рис. 3. Состояние 1, когда молекула азота вверху,

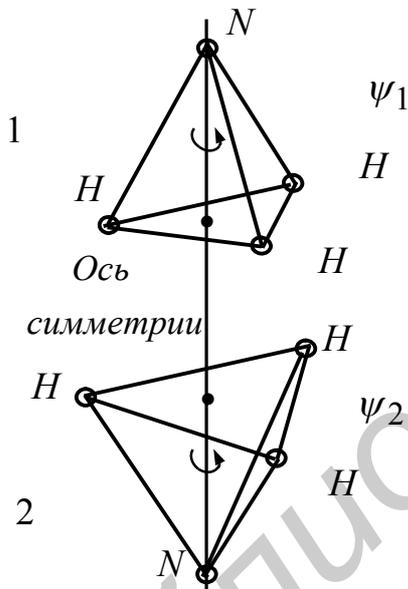


Рис. 3

описывается волновой функцией  $\psi_1$  и представляет собой первое стационарное состояние. Состояние 2, когда молекула азота внизу, соответственно описывается волновой функцией  $\psi_2$  и представляет собой второе стационарное состояние. Произвольное состояние молекулы  $\psi$  может быть представлено в базисе состояний  $\psi_1$  и  $\psi_2$  как

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2, \quad (57)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  – в общем комплексные, зависящие от времени множители и, как будет показано ниже, характеризующие вероятность каждого из состояний. Из (57) следует, что произвольное физическое состояние микросистемы  $\psi$  может

быть представлено суперпозицией стационарных состояний  $\psi_1$  и  $\psi_2$  с весовыми множителями  $c_1$  и  $c_2$  (принцип суперпозиции).

Обратимся еще раз к аналогиям из волновой оптики. Стационарное уравнение Шредингера можно переписать следующим образом:

$$\Delta\psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi(x) = 0. \quad (58)$$

С другой стороны, распространение электромагнитной волны  $f = A(x)e^{-i\omega t}$  в среде с коэффициентом преломления  $n$  описывается совершенно аналогичным по форме уравнением:

$$\Delta A(x) + k^2 A(x) = 0, \quad (59)$$

где  $k = nk_0$ ;  $k_0$  – волновое число электромагнитной волны в вакууме;

$n = \frac{k}{k_0} = \frac{\lambda_0}{\lambda}$ . Сравнивая (58) и (59), можно, в определенном смысле, сказать,

что уравнение Шредингера описывает распространение амплитуды вероятностей  $\psi(\vec{r}, t)$  в среде с коэффициентом преломления  $n = \sqrt{\frac{E - U}{E}}$ . «Преломляющие» свойства среды определяются здесь потенциальной энергией поля  $U(x)$ .

На сегодняшний день квантовая механика далеко отошла от той «сырой» формы, которая имела место в 20–30-х годах XX столетия. Она представляет собой строго формализованную систему, базирующуюся на вышеприведенных положениях. Тем не менее квантовая механика полностью сохранила схему классической физики с ее понятиями состояния и динамических переменных, придав им, однако, качественно новый смысл.

### 3. Математические основания квантовой механики

Предмет квантовой механики как теории состоит, в частности, в предсказании результатов физических измерений, которые производятся над микроскопическими системами. В этом смысле сами измерения можно рассматривать как некие операции, производимые над физическими объектами для получения информации об их состоянии. В эксперименте процедура получения информации о физическом состоянии объекта заключается в действии измерительного прибора на исследуемую систему. В описательном подходе квантовой механики этот же процесс представляется действием соответствующего оператора  $\hat{F}$  на волновую функцию  $\psi(\vec{r}, t)$ , представляющую объект и характеризующую его физическое состояние. Таким образом, прибору

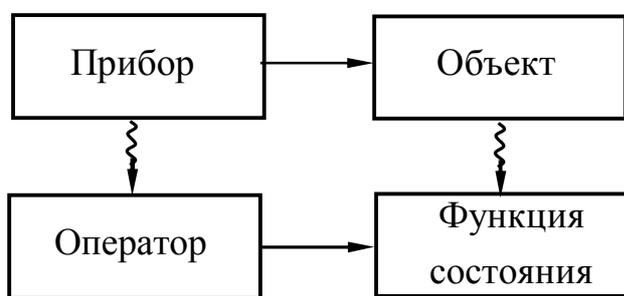


Рис. 4

в эксперименте соответствует оператор в теории, а физическому объекту соответственно функция (или вектор) состояния  $\psi(\vec{r}, t)$ . На рис. 4 представлена схема такого соответствия.

Результатом воздействия оператора  $\hat{F}$  на волновую функцию  $\psi(\vec{r}, t)$  будут собственные значения  $F$  этого оператора, полученные при решении уравнения на собственные функции и собственные значения:

$$\hat{F}\psi(\vec{r}, t) = F\psi(\vec{r}, t). \quad (60)$$

Определение значений полной энергии  $E$  микросистемы мы уже видели на примере стационарного уравнения Шредингера (53), которое по сути является уравнением на собственные функции и собственные значения оператора полной энергии  $H$  (оператор Гамильтона, или гамильтониан).

Схема, приведенная на рис. 4, является всего лишь наглядной иллюстрацией необходимости привлечения в теоретическую структуру квантовой механики таких математических объектов, как операторы и, конечно же, не отражает глубокого физического смысла, заложенного в их сущности.

Так как измерение различных физических величин, характеризующих атомные системы, осуществляется различными приборами (зачастую несовместимыми между собой), то в описательном отношении каждой физической величине в квантовой механике сопоставляется свой, изображающий ее оператор. И теперь теоретическое определение нужной физической величины осуществляется по известной процедуре получения собственных значений этого оператора из уравнения на собственные функции и собственные значения.

### 3.1. Многомерные линейные пространства операторов

Линейное пространство определяется как совокупность математических объектов  $\psi, \varphi, \eta, \chi, \dots$ , называемых векторами и подчиняющихся следующим условиям:

- суммой двух векторов  $\psi$  и  $\varphi$  называется вектор  $\eta$ , принадлежащий этому множеству, что обозначается как  $\psi + \varphi = \eta$ ;
- произведением комплексного числа  $\alpha$  на вектор  $\varphi$  называется вектор  $\psi$  этого же множества, что обозначается как  $\psi = \alpha\varphi$ ;
- для любых векторов  $\psi + \varphi = \varphi + \psi$ ;
- существует нулевой вектор  $0$ , такой что  $\psi + 0 = \psi$ ;
- для каждого вектора  $\psi$  существует противоположный вектор  $(-\psi)$ , такой что  $\psi + (-\psi) = 0$ ;
- $1 \cdot \psi = \psi$ ;  $\alpha(\beta\psi) = \alpha\beta\psi$ ;  $\alpha(\varphi + \psi) = \alpha\varphi + \alpha\psi$ ;
- векторы  $\psi, \varphi, \dots, \chi$  называются линейно независимыми, если равенство

$$\alpha\psi + \beta\varphi + \dots + \gamma\chi = 0 \quad (61)$$

справедливо только тогда, когда все числа  $\alpha, \beta, \dots, \gamma$  равны нулю;

- скалярное произведение векторов трехмерного декартова пространства определяется как

$$\begin{aligned} (\vec{a} \cdot \vec{b}) &= |\vec{a}| |\vec{b}| \cos(\vec{a} \cdot \vec{b}); \\ (\vec{a} \cdot \vec{b}) &= (\vec{b} \cdot \vec{a}); \\ (\vec{a} \cdot \vec{a}) &\geq 0; \vec{a} \cdot (\beta\vec{b} + \gamma\vec{c}) = \beta(\vec{a} \cdot \vec{b}) + \gamma(\vec{a} \cdot \vec{c}); \\ (\vec{a} \cdot \vec{a}) &= 0 \text{ только в случае } \vec{a} = \vec{0}; \end{aligned} \quad (62)$$

- в  $n$ -мерном пространстве векторов

$$(\varphi \cdot \psi) = \varphi_1^* \psi_1 + \varphi_2^* \psi_2 + \dots + \varphi_n^* \psi_n = \sum_{i=1}^n \varphi_i^* \psi_i; \quad (63)$$

- в системе вещественных функций  $f_1(x), f_2(x), \dots, f_n(x), \dots$  при условии, что интеграл от этих функций в конечном или бесконечном интервале  $a < x < b$ , а также интеграл от их квадрата существуют, скалярное произведение определяется как

$$(f_m, f_n) = \int f_n(x) f_m(x) dx. \quad (64)$$

Скалярное произведение определяется для введения в линейное пространство метрических соотношений.

В квантовой механике, как правило, используются бесконечномерные пространства, а именно такие, которые являются обобщением  $n$ -мерного евклидова пространства для бесконечномерного случая ( $n = \infty$ ). Такие пространства называются пространствами Гильберта.

Пространство Гильберта задано при условии выполнения следующих требований:

- пространство векторов  $\psi, \varphi, \eta, \dots$  линейно в соответствии с введенными выше положениями;
- пространство бесконечномерно ( $n \rightarrow \infty$ );
- в пространстве определено скалярное произведение

$$(\varphi \cdot \psi) = \sum_{i=1}^{\infty} \varphi_i^* \psi_i, \quad (65)$$

если  $\varphi, \psi, \dots$  – бесконечное множество комплексных чисел  $\varphi = \{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i, \dots\}$ ;

– для множества комплексных функций, квадратично интегрируемых на всем интервале изменения переменной

$$(\varphi, \psi) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x) \psi(x) dx, \quad (66)$$

причем

$$(\varphi, \alpha\psi + \beta\eta) = \alpha(\varphi\psi) + \beta(\varphi\eta).$$

### 3.2. Линейные самосопряженные операторы

Оператор  $\hat{F}$  представляет собой правило, согласно которому каждому вектору данного пространства  $\psi$  ставится в соответствие вектор  $\varphi$  этого же пространства ( $\hat{F}\psi = \varphi$ ). При действии оператора  $\hat{F}$  на функцию  $\psi$  иногда получается ситуация, когда

$$\hat{F}\psi = F\psi, \quad (67)$$

где  $F$  – какое-то число. Если при этом функция  $\psi$  удовлетворяет условиям конечности, однозначности и непрерывности, а также квадратично интегрируема

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx < \infty, \quad (68)$$

то  $\psi$  называется собственной функцией оператора  $\hat{F}$ , а  $F$  – его собственным значением, соответствующим собственной функции  $\psi$ . Если при выполнении соотношения (67) и условия конечности, непрерывности и однозначности  $\psi$  условие квадратичной интегрируемости (68) тем не менее не выполняется, то  $\psi$  называется обобщенной собственной функцией оператора  $\hat{F}$ , а  $F$  – точкой непрерывного сплошного спектра этого оператора.

В квантовой механике уравнения на собственные функции и собственные значения – это, как правило, дифференциальные уравнения. Решения этих уравнений существуют лишь при избранных значениях параметра  $F$  и образуют дискретную совокупность чисел (дискретный спектр собственных значений).

Однако встречаются ситуации, когда спектр собственных значений непрерывен. Это будет показано ниже на конкретных примерах.

Задачи о нахождении спектров операторов энергии, импульса, момента импульса, проекций момента импульса, спина частицы образуют фундамент квантовой механики. В квантовой механике применяются линейные самосопряженные операторы. Операторы, удовлетворяющие требованию

$$\hat{F}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1(\hat{F}\psi_1) + c_2(\hat{F}\psi_2), \quad (69)$$

называются линейными, где  $c_1, c_2$  – комплексные числа.

Суммой операторов  $\hat{F}$  и  $\hat{S}$  называют оператор  $\hat{P} = \hat{F} + \hat{S}$ , который каждой функции состояния (вектор состояния) ставит в соответствие функцию  $\hat{F}\psi + \hat{S}\psi$ .

Произведением операторов  $\hat{F}$  и  $\hat{S}$  называется оператор  $\hat{R} = \hat{F}\hat{S}$ , удовлетворяющий равенству

$$\hat{R}\psi = \hat{F}(\hat{S}\psi). \quad (70)$$

Следует отметить, что в общем случае произведение операторов некоммутативно:

$$\hat{F}\hat{S} \neq \hat{S}\hat{F}. \quad (71)$$

Оператор  $\hat{K} = \hat{F}\hat{S} - \hat{S}\hat{F}$  называется коммутатором этих операторов.

Закон линейности (69) отражает фундаментальный принцип физики - принцип суперпозиции: при сложении внешних воздействий их результаты также складываются.

Для любого линейного оператора  $\hat{F}$  можно построить сопряженный с ним оператор  $\hat{F}^+$  по следующей формуле:

$$\int \psi^* \hat{F} \varphi dX = \int (\hat{F}^+ \psi)^* \varphi dX, \quad (72)$$

$dX = dx_1 dx_2 \dots$  – элементарный объем пространства; звездочкой, как обычно, обозначены комплексно-сопряженные величины.

В том случае, когда оператор, сопряженный с данным, совпадает с ним, он называется самосопряженным, или эрмитовым (по имени французского математика Ш. Эрмита).

С учетом такого требования выражение (72) переписывается следующим образом:

$$\int \psi^* \hat{F} \varphi dX = \int (\hat{F}\psi)^* \varphi dX. \quad (73)$$

Важным свойством эрмитовых операторов является тот факт, что их собственные значения являются действительными числами. Это крайне важно, так как энергия, импульс, момент импульса, спин частицы должны выражаться действительными числами, будучи собственными значениями соответствующих операторов. Кроме того, фундаментальным свойством линейных самосопряженных операторов является то, что их собственные функции взаимно ортогональны. Это значит, что скалярное произведение двух функций  $f_m(x)$  и  $f_n(x)$  (64) удовлетворяет следующему равенству:

$$(f_m(x)f_n(x)) = 0 \quad \text{при } m \neq n. \quad (74)$$

Если кроме этого выполняется еще и равенство

$$(f_n(x)f_n(x)) = 1, \quad (75)$$

то такие функции называются ортонормированными (условие (75) есть условие нормировки).

Случается так, что одному и тому же собственному значению оператора  $F$  соответствует несколько собственных функций. Такая ситуация называется вырождением. Собственные функции в этом случае, строго говоря, не будут ортогональными.

Исходя из рассмотренных свойств собственных функций линейных самосопряженных операторов можно сформулировать важнейшее положение квантовой механики: если спектр оператора дискретный, то по его собственным функциям  $\psi_n$  можно разложить любую другую функцию состояния, которая удовлетворяет условиям интегрируемости как сама, так и ее квадрат.

$$\psi(x) = c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x) + \dots + c_n\psi_n(x). \quad (76)$$

Выше приводился физический пример молекулы аммиака, когда любое ее произвольное состояние можно разложить по двум базисным  $\psi_1$  и  $\psi_2$ . Причем

$$c_n = \int \psi_n^* \psi dX. \quad (77)$$

В случае непрерывного спектра суммирование в (76) заменяется интегрированием.

Возьмем частный случай волновой функции  $\psi$  в уравнении (53) как собственной функции оператора полной энергии  $\hat{H}$ , где совокупность собственных значений  $E$  представляет собой энергетический спектр системы. С учетом вышеприведенных рассуждений сформулируем ее основные качества:

- волновая функция  $\psi(\vec{r}, t)$  есть вектор состояния, характеризующий физические параметры системы (энергию, импульс, момент импульса, спин);
- волновая функция должна быть конечной, непрерывной, однозначной;
- квадрат модуля волновой функции  $\psi^* \psi = w$  есть плотность вероятности обнаружить частицу в определенном месте пространства;
- вероятность  $W$  обнаружить частицу в некотором конечном объеме  $v'$  определяется формулой

$$W(v') = \int_{v'} w(\vec{r}) dx dy dz. \quad (78)$$

Если частица находится в пределах объема  $V$ , то интеграл по всему этому объему от  $w$  есть вероятность достоверного события

$$\int_V w(\vec{r}) dx dy dz = 1. \quad (79)$$

Формула (79) представляет собой условие нормировки волновой функции.

Если система в одном состоянии описывается функцией  $\psi_1$ , а в другом состоянии – волновой функцией  $\psi_2$ , то физической реальностью обладает также состояние  $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ . Это, как уже отмечалось выше, есть принцип суперпозиции. В классической и квантовой физике принцип суперпозиции имеет одина-

ковую форму, однако по содержанию здесь имеются весьма существенные различия, на что особенно обращал внимание П. Дирак (подробнее см. список литературы).

Пусть система находится в состоянии, описываемом волновой функцией  $\psi(x)$ , и в результате проведенного измерения механической величины  $F$  было обнаружено значение  $F = F_n$ . Какова вероятность (на единицу объема)  $w(F_n)$  получить это значение? Используя принцип суперпозиции и разлагая  $\psi(x)$  по ортогональным собственным функциям оператора  $F$

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x), \quad (80)$$

получим

$$w(F_n) = |c_n|^2. \quad (81)$$

В случае непрерывного спектра собственных значений суммирование в (80) заменяется интегрированием:

$$\psi(x) = \int c(F) \psi(x, F) dF, \quad (82)$$

но с тем же результатом

$$w(F) = |c(F)|^2. \quad (83)$$

Завершая тему о волновой функции как собственной функции линейного эрмитова оператора (энергии, импульса, момента импульса, спина, проекции момента импульса), следует отметить ее важную роль в определении средних значений этих величин, которые (средние значения) оцениваются по результатам эксперимента. В классической механике при измерении какой-либо величины мы получаем определенное число, характеризующее ее значение. Если состояние системы не меняется, мы при каждом измерении получаем одно и то же значение. *«В квантовой механике, – пишет П. Дирак, – ...Законом природы является то, что если опыт повторять большое число раз, каждый результат будет получен в определенной доле от общего числа случаев, так что имеется определенная вероятность получения данного результата. Эту вероятность и будет вычислять теория».* При этом предполагается, что система все это время находится в заданном состоянии. *«Из этого следует, что динамической переменной в квантовой механике, вообще говоря, нельзя приписать определенное значения, но всегда можно приписать определенную вероятность получения данного результата при измерении  $A$  раз известна вероятность, то можно вычислить среднее значение конкретной физической величины».* Соответствующие расчеты показывают, что если волновая функция нормирована к единице (см. условие (79)), то среднее значение  $\bar{F}$  любой физической величины, которой соответствует оператор  $\hat{F}$ , можно определить по формуле

$$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi dX, \quad (84)$$

где  $X$  – совокупность переменных. Доказательство этого выражения приведено в цитируемой литературе.

Говоря об операторах, представляющих измеряемые физические величины, необходимо упомянуть об условиях, когда несколько механических величин могут иметь (а могут и не иметь) одновременно определенные значения. Как показывает соответствующий анализ, если операторы  $\hat{F}$  и  $\hat{L}$  имеют общие собственные функции, то коммутатор  $\hat{K}$  таких операторов равен нулю:

$$\hat{K} = \hat{F}\hat{L} - \hat{L}\hat{F} = 0. \quad (85)$$

В этом случае соответствующие динамические переменные имеют одновременно определенные значения. Максимальное число независимых одновременно измеренных наблюдаемых образуют совокупность, называемую полным набором наблюдаемых. Если имеет место противоположная ситуация, т.е.  $\hat{K} \neq 0$ , то динамические переменные, изображаемые операторами, не могут быть одновременно измерены. Так, например, операторы координаты  $\hat{x}(\hat{y}, \hat{z})$  и проекции импульса  $\hat{p}_x(\hat{p}_y, \hat{p}_z)$  не коммутируют между собой, и поэтому либо одна из них имеет определенное значение и тогда другая будет неопределенной, либо обе одновременно имеют некоторую степень неопределенности. Эту степень неопределенности можно оценить из так называемого соотношения неопределенностей, установленного В. Гейзенбергом:

$$\sqrt{(\Delta x^2)} \cdot \sqrt{(\Delta p_x^2)} \geq \frac{\hbar}{2}; \quad (86)$$

$$\sqrt{(\Delta y^2)} \cdot \sqrt{(\Delta p_y^2)} \geq \frac{\hbar}{2}; \quad (87)$$

$$\sqrt{(\Delta z^2)} \cdot \sqrt{(\Delta p_z^2)} \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (88)$$

Черта означает усреднение по совокупности измерений. Соотношение неопределенностей Гейзенберга определяет верхний предел точности, которого можно достигнуть, одновременно измеряя, например, координату  $x$  и импульс  $p$ . Этот принцип есть следствие использования в квантовой механике «старых» классических понятий.

#### 4. Физико-математический формализм квантовой механики

В основе этого формализма лежит принцип суперпозиции, в рамках которого физическое состояние системы описывается такими математическими объектами, которые складываясь и умножаясь на комплексные числа, дают в итоге величины того же рода. С учетом всего вышерассмотренного материала этот принцип можно раскрыть в виде ряда фундаментальных положений, как формальную схему квантовой механики.

1. Физическое состояние квантовой системы описывается векторами состояний  $\psi(\vec{r}, t)$ , заданными в пространстве Гильберта.

2. Для теоретической оценки значения физических величин в квантовой механике каждой динамической переменной ставится в соответствие линейный эрмитов оператор  $\hat{F}$ , действующий в пространстве векторов состояний, и составляется уравнение на собственные функции и собственные значения этого оператора:

$$\hat{F}\psi = F\psi . \quad (89)$$

3. Совокупность собственных значений оператора  $\hat{F}$ :  $F_1, F_2, F_3, \dots$ , полученных при решении уравнения (89), тождественна совокупности всех возможных результатов измерений механической величины  $F$ , изображенной оператором  $\hat{F}$ .

4. Среднее значение  $\bar{F}$  величины  $F$ , изображаемой оператором  $\hat{F}$ , определяется по формуле

$$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi dX . \quad (90)$$

При этом вероятность получить при измерении определенное значение  $F$  квантовой системы, находящейся в состоянии  $\psi$ , оценивается как квадрат модуля соответствующей проекции вектора  $\psi$  на орт базиса собственных векторов оператора  $\hat{F}$ .

$$w = |c_n|^2 ; \quad (91)$$

$$c_n = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi dX .$$

5. Для оператора координаты  $x$  и импульса  $p_x$  существуют перестановочные соотношения:

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar\hat{I} , \quad (92)$$

где  $\hat{I}$  – единичный оператор.

6. Динамика любой квантово-механической системы, находящейся в состоянии, описываемом вектором  $\psi(\vec{r}, t)$ , определяется так называемым динамическим постулатом квантовой механики:

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{F}], \quad (93)$$

где  $[\hat{H}, \hat{F}]$  – квантовые скобки Пуассона:

$$[\hat{H}, \hat{F}] = \frac{i}{\hbar} (\hat{F}\hat{H} - \hat{H}\hat{F}). \quad (94)$$

Введение квантовых скобок Пуассона позволяет описывать динамику квантово-механической системы совершенно аналогично классической физике, только для усредненных по большому числу измерений величин:

$$\bar{F} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{F} \psi(x) dx. \quad (95)$$

Если  $\frac{d\bar{F}}{dt} = 0$ , то данная динамическая переменная является интегралом движения, т.е. сохраняется во времени.

В квантовой механике существует несколько способов введения зависимости от времени. В подходе Шредингера, например, от времени зависят векторы состояний (или волновые функции), операторы при этом считаются стационарными. Динамика векторов состояний в этом случае описывается уравнением Шредингера. Можно построить теорию, в которой со временем меняются операторы, а векторы состояний постоянны. Этот подход предложил В. Гейзенберг. Существует также формализм, в рамках которого и операторы, и векторы состояния зависят от времени. Это так называемая картина взаимодействия, предложенная П. Дираком.

Все три подхода физически эквивалентны и в зависимости от определенных условий используются при решении различных задач квантовой физики, когда в качестве базиса выбираются собственные векторы операторов либо координаты, либо импульса, либо полной энергии.

## 5. Операторы квантовой механики

Эволюция любой квантово-механической системы в пространстве и времени определяется координатой  $x$  (в одномерном случае), импульсом  $\vec{p}$ , моментом импульса  $\vec{L}$  и полной энергией  $E$ .

Если вектор состояния  $\psi$  есть функция координаты, то оператор координаты  $\hat{x}$  есть сама переменная  $x$ :

$$\hat{x}\psi(x) = x\psi(x). \quad (96)$$

Для такой же волновой функции оператор импульса может быть записан в следующей форме:

$$\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}, \quad (97)$$

Пусть частица массой  $m$  движется вдоль оси  $x$ . Тогда  $\vec{p} = \vec{p}_x$  и уравнение на собственные функции и собственные значения оператора импульса (97) можно записать как

$$\hat{p}_x \psi(x) = p_x \psi(x). \quad (98)$$

Исходя из явного вида оператора импульса, получим

$$\psi(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{i\frac{p_x}{\hbar}x}. \quad (99)$$

Как и следовало ожидать, свободное движение частицы описывается плоской волной де Бройля (99).

Операторы момента импульса  $\hat{L}$  и его проекции определяются по формулам:

$$\hat{L} = [\hat{r} \times \hat{p}]; \quad (100)$$

$$\hat{L}_x = i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right); \quad (101)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right); \quad (102)$$

$$\hat{L}_z = i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right). \quad (103)$$

Для операторов проекций момента импульса  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$ ,  $\hat{L}_z$  имеют место так называемые перестановочные соотношения:

$$\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = i\hbar \hat{L}_z; \quad (104)$$

$$\hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z = i\hbar \hat{L}_y; \quad (105)$$

$$\hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y = i\hbar \hat{L}_x. \quad (106)$$

Из соотношений (104)–(106) следует, что операторы проекций момента импульса некоммутативны между собой и поэтому не определяемы одновременно в эксперименте.

Оператор квадрата момента импульса выражается следующей формулой:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left\{ \left( z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left( x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 \right\}. \quad (107)$$

Многие объекты микромира имеют сферическую симметрию и их удобно описывать в сферической системе координат.

$$x = r \sin \Theta \cos \varphi; \quad y = r \sin \Theta \sin \varphi; \quad z = r \cos \Theta, \quad (108)$$

где  $\Theta$  – угол между осью  $oz$  и радиусом–вектором  $\vec{r}$ ;  $\varphi$  – угол, отсчитываемый в плоскости  $XU$  от оси  $ox$ .

В сферической системе координат операторы проекций момента импульса имеют следующий вид:

$$\hat{L}_x = i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \Theta} + \operatorname{ctg} \Theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad (109)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \Theta} - \operatorname{ctg} \Theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad (110)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (111)$$

Оператор квадрата момента импульса в этой системе запишется как

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (112)$$

Запишем уравнение на собственные функции и собственные значения оператора  $\hat{L}^2$ :

$$\hat{L}^2 \psi = L^2 \psi. \quad (113)$$

Используя явный вид оператора квадрата момента импульса (112), перепишем (113):

$$\frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \sin \Theta \frac{\partial \psi}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{L^2}{\hbar^2} \psi = 0. \quad (114)$$

С учетом условий конечности, непрерывности и однозначности собственная функция оператора  $\hat{L}^2$  имеет следующий вид:

$$\psi_{\ell m}(\Theta, \varphi) = Y_{\ell m}(\Theta, \varphi) = \left[ \frac{(\ell - |m|)! (2\ell + 1)}{(\ell + |m|)! 4\pi} \right]^{1/2} P_{\ell}^{|m|}(\cos \Theta) e^{im\varphi}, \quad (115)$$

где  $Y(\Theta, \varphi)$  – сферические функции;  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$ ;  $\ell = 0, 1, 2, \dots$ ;  $\ell$  – орбитальное квантовое число;  $m$  – магнитное квантовое число (не путать с традиционным обозначением массы  $m$ ; их легко различать по смыслу в формулах).

$$P_{\ell}^{|m|}(\eta) = (1 - \eta^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{d\eta^{|m|}} P_{\ell}(\eta),$$

где  $P_{\ell}(\eta)$  – полином Лежандра.

$$P_{\ell}(\eta) = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} \frac{d^{\ell}}{d\eta^{\ell}} \left[ (\eta^2 - 1)^{\ell} \right]. \quad (116)$$

Сферические функции нормированы к единице на поверхности сферы.

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{\ell' m'}^* Y_{\ell m} \sin \Theta d\Theta d\varphi = \delta_{\ell' \ell} \delta_{m' m}, \quad (117)$$

где  $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j; \\ 0 & i \neq j. \end{cases}$

Собственные значения оператора квадрата момента импульса при этом определяются из формулы

$$L^2 = \hbar^2 \ell(\ell + 1). \quad (118)$$

Каждому собственному значению (118) принадлежит  $2\ell + 1$  собственных функций, которые различаются числом  $m$ . Это так называемый случай вырождения.

Представим собственную функцию оператора  $\hat{L}^2$  в виде произведения двух функций  $\Theta(\Theta)$  и  $\Phi(\varphi)$ :

$$\psi_{\ell m}(\Theta, \varphi) = \Theta_{\ell m}(\Theta)\Phi(\varphi). \quad (119)$$

Так как операторы  $\hat{L}^2$  и  $\hat{L}_z$  имеют общие собственные функции, то из уравнения

$$\hat{L}_z \psi = L_z \psi \quad (120)$$

можно получить

$$\Phi(\varphi) = c_1 e^{i \frac{L_z}{\hbar} \varphi}, \quad (121)$$

где  $c_1$  – некоторая постоянная.

Очевидно, что поворот системы на угол  $2\pi$  не должен приводить к изменению ее физического состояния и поэтому

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi) \quad (122)$$

или

$$e^{i \frac{L_z}{\hbar} \varphi} = e^{i \frac{L_z}{\hbar} (\varphi + 2\pi)}. \quad (123)$$

Из последнего уравнения следует, что

$$e^{i \frac{L_z}{\hbar} 2\pi} = 1,$$

откуда получим выражение для собственных значений оператора проекции момента импульса

$$L_z = m\hbar, \quad (124)$$

где  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Таким образом, проекция момента импульса на выбранное направление (в нашем случае на ось  $oz$ ) имеет строго дискретные значения (имеет место пространственное квантование).

В квантовой механике полная энергия принимается как одно целое, не подразделяясь на кинетическую  $T$  и потенциальную  $U$ , что имеет место в классической физике. Как уже указывалось ранее, функция Гамильтона  $H$  (или полная энергия системы) имеет следующий вид:

$$H = T + U. \quad (125)$$

Оператор  $\hat{H}$  строится по известной схеме:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}. \quad (126)$$

Так как потенциальная энергия  $U(\vec{r})$  есть функция координат, то действие соответствующего ей оператора на волновую функцию сводится к простому умножению:

$$\hat{U}\psi(\vec{r}, t) = U\psi(\vec{r}, t). \quad (127)$$

Оператор кинетической энергии  $\hat{T}$  может быть получен исходя из явного вида оператора импульса  $\hat{p}$  (97):

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta,$$

где  $\Delta$  – оператор Лапласа.

Тогда оператор полной энергии (гамильтониан) имеет следующий вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}, t). \quad (128)$$

Если силы, действующие на квантово-механическую систему, зависят от скорости (а такие силы возникают в электромагнитном поле), то оператор полной энергии выражается следующей формулой:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \hat{p} + \frac{e}{c} \hat{A} \right)^2 - eV + U, \quad (129)$$

где  $\vec{A}$  и  $V$  – соответственно векторный и скалярный потенциалы электромагнитного поля.

Рассмотрим теперь конкретные случаи решения уравнения на собственные функции и собственные значения оператора полной энергии  $\hat{H}$  с целью определения спектров энергии квантово-механических систем.

## 6. Описание квантово-механических систем с помощью уравнения Шредингера

### 6.1. Свободное движение частицы

Пусть вдоль оси  $x$  движется микрочастица массой  $m$ . Оценим спектр ее энергии  $E$ , для чего запишем уравнение на собственные функции и собственные значения оператора полной энергии  $\hat{H}$ .

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x). \quad (130)$$

Так как в этом случае потенциальная энергия равна нулю, то

$$\hat{H} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}.$$

Подставляя выражение для явного вида оператора  $\hat{H}$  в уравнение (130), получим линейное однородное дифференциальное уравнение второго порядка:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0. \quad (131)$$

Его решение будет

$$\psi(x) = A_1 e^{-ik_0 x} + A_2 e^{ik_0 x}, \quad (132)$$

где  $A_1, A_2$  – в общем случае комплексные постоянные;  $k_0 = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2}$ .

Как следует из полученного решения (132), спектр энергии  $E$  в случае свободного движения микрочастицы непрерывен. Само решение  $\psi(x)$  представлено как суперпозиция двух базовых состояний: состояния, в котором частица движется в положительном направлении оси  $x$ , и состояния, когда движение происходит вдоль отрицательного направления.

## 6.2. Движение частицы через потенциальный барьер

Пусть на пути частицы массой  $m$ , имеющей энергию  $E$  и движение которой описывается волновой функцией (132), расположен потенциальный барьер прямоугольной формы шириной  $L$  и высотой  $U_0$  (рис. 5).

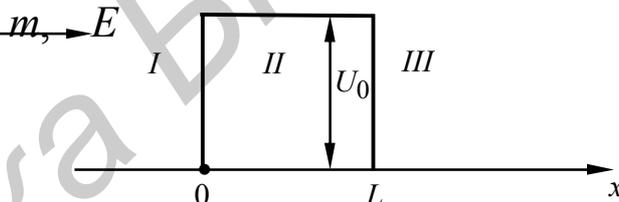


Рис. 5

Запишем уравнение на собственные функции и собственные значения оператора полной энергии  $\hat{H}$ :

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x), \quad (133)$$

где

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(x). \quad (134)$$

Путь движения частицы разобьем на три области (см. рис. 5). Для каждой из этих областей оператор  $\hat{H}$  имеет следующий вид:

$$(I) \quad \hat{H} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}, \quad x < 0; \quad (135)$$

$$(II) \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + U_0, \quad 0 \leq x \leq L; \quad (136)$$

$$(III) \quad \hat{H} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}, \quad x > 0. \quad (137)$$

С учетом явного вида оператора  $\hat{H}$  перепишем уравнение (133):

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(x)]\psi(x) = 0. \quad (138)$$

Решая уравнение (138) с учетом соотношений (135)–(137), получим выражения для волновых функций в каждой из областей:

$$\psi_I(x) = A_1 e^{-ik_0 x} + A_2 e^{+ik_0 x}; \quad (139)$$

$$\psi_{II}(x) = A_3 e^{-ikx} + A_4 e^{+ikx}; \quad (140)$$

$$\psi_{III}(x) = A_5 e^{-ik_0 x} + A_6 e^{+ik_0 x}, \quad (141)$$

где

$$k = \left( \frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2} \right)^{1/2}. \quad (142)$$

«Сшивая» на границах  $x=0$  и  $x=L$  решения (139)–(141) и полагая  $A_1 = 1$ , а  $A_6 = 0$  (у волны  $\psi_{III}$  нет физической причины для отражения), получим условие для оценки коэффициента прозрачности  $D$ :

$$D = \frac{|A_5|^2}{|A_1|^2}. \quad (143)$$

Коэффициент  $D$  фактически представляет собой вероятность прохождения частицей с энергией  $E$  потенциального барьера высотой  $U_0$ . Если энергия частицы не превышает  $U_0$ , то по законам классической механики  $D = 0$  и частица потенциальный барьер не проходит в принципе. В квантовой механике для этой ситуации величина  $D$  имеет вполне определенное значение:

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \int \sqrt{2m(U_0 - E)} \cdot L}. \quad (144)$$

Из выражения (144) следует, что при  $E < U_0$  частица имеет вероятность проникнуть через потенциальный барьер. Такое явление получило название туннельного эффекта.

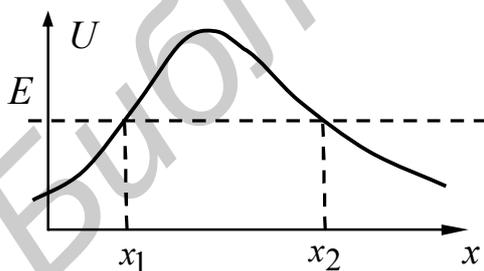


Рис. 6

Для потенциального барьера произвольной формы (рис. 6) можно получить следующее выражение для коэффициента прозрачности  $D$ :

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m[U(x) - E]} dx}, \quad (145)$$

где  $x_1$  – координата точки, в которой

частица вступает в область действия потенциального поля, где  $E < U$ , а  $x_2$  – координата точки, в которой частица выходит из области действия поля, где  $E < U$ .

### 6.3. Движение атомных частиц внутри потенциального ящика

Пусть частица находится в области, ограниченной потенциальными стенками, сквозь которые она не может проникнуть (рис.7). Условия на границах при этом можно записать в следующем виде:

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{- внутри ящика;} \\ \infty & \text{- на стенках ящика.} \end{cases}$$

Для нахождения спектра энергии частицы запишем традиционное уравнение на собственные функции и собственные значения оператора полной энергии  $\hat{H}$ :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (146)$$

где

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

Решая это уравнение с учетом граничных условий, получим

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{a \cdot b \cdot c}} \sin\left[\frac{\pi(n_1 + 1)}{a}x\right] \sin\left[\frac{\pi(n_2 + 1)}{b}y\right] \sin\left[\frac{\pi(n_3 + 1)}{c}z\right], \quad (147)$$

где  $n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \dots$  квантовые числа, обозначающие энергетическое состояние системы при движении вдоль осей  $x, y, z$  соответственно.

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[ \frac{(n_1 + 1)^2}{a^2} + \frac{(n_2 + 1)^2}{b^2} + \frac{(n_3 + 1)^2}{c^2} \right]. \quad (148)$$

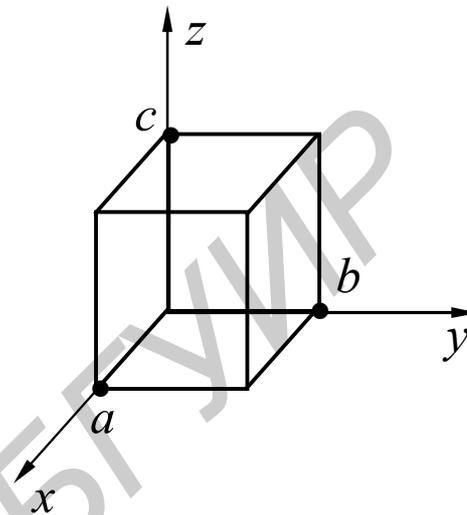


Рис7

Как следует из уравнения (148), у запертой в потенциальном ящике частицы энергия квантуется. При  $n_1 = n_2 = n_3 = 0$  энергия частицы нулю не равна, а имеет значение  $E_0$ :

$$E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right]. \quad (149)$$

Это энергия основного (наинизшего, «нулевого») энергетического состояния, которая определяется размерами  $a, b, c$  потенциального ящика.

#### 6.4. Движение одномерного гармонического осциллятора

Одномерный гармонический осциллятор можно представить как частицу, совершающую малые колебания вдоль оси  $x$ . Его полную энергию в этом случае можно представить следующим образом:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} Kx^2, \quad (150)$$

где  $K = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right)_{x=0}$ ;  $U$  – потенциальная энергия.

Для гармонических колебаний

$$x(t) = A \cos(\omega_0 t + \alpha), \quad (151)$$

где  $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$ ;  $A$  – амплитуда колебаний;  $(\omega_0 t + \alpha)$  – фаза колебаний,  $\alpha$  – начальная фаза.

Как и в предыдущих задачах, энергии (150) ставим в соответствие оператор  $\hat{H}$ :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2}{2} x^2 \quad (152)$$

и записываем уравнение на собственные функции и собственные значения этого оператора:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x). \quad (153)$$

Учитывая явный вид оператора  $\hat{H}$  (152), получим

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - \frac{m\omega_0^2}{2} x^2 \right) \psi(x) = 0. \quad (154)$$

Решение этого уравнения имеет следующий вид:

$$\psi_k(\xi) = \frac{e^{-\frac{\xi^2}{2}}}{\sqrt{x_0}} H_k(\xi), \quad (155)$$

где  $\xi = \frac{x}{x_0}$ ;  $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}$ ;  $H_k(\xi)$  – полином Чебышева – Эрмита  $k$ -го порядка:

$$H_k(\xi) = \frac{(-1)^k}{\sqrt{2^k k! \sqrt{\pi}}} e^{\xi^2} \frac{d^k e^{-\xi^2}}{d\xi^k}. \quad (156)$$

Собственные значения оператора  $\hat{H}$  в этом случае определяются следующей формулой:

$$E_k = \left(k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0, \quad (157)$$

где  $k = 0, 1, 2, \dots$  – квантовое число, характеризующее состояние системы. При  $k = 0$

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0, \quad (158)$$

где  $E_0$  – энергия основного (наини́зшего, «нулевого») энергетического состояния.

## 6.5. Атом водорода

Атом водорода представляет простейшую атомную систему и в истории физики XX века он играл важную роль пробного камня для обоснования атомных теорий. Движение электрона в атоме водорода представляет собой движение в поле центральной силы, которое характеризуется тем, что потенциальная энергия  $U(\vec{r})$  частицы в таком поле зависит лишь от ее расстояния  $r$  до некоторого силового центра.

В случае движения электрона в окрестности атомного ядра гамильтониан системы будет содержать слагаемое с оператором момента количества движения  $\hat{L}$  (100). Так как атом водорода обладает сферической симметрией, то оказывается целесообразным перейти в сферическую систему координат (108). В такой системе координат выражение для оператора  $\hat{H}$  будет иметь следующий вид:

$$\hat{H} = \hat{T}_r + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} + \hat{U}(r). \quad (159)$$

Далее, как и в предыдущих примерах, напишем уравнение на собственные функции и собственные значения оператора (159):

$$\hat{T}_r \psi + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} \psi + \hat{U}(\vec{r}) \psi = E \psi. \quad (160)$$

Нам необходимо найти непрерывные, конечные и однозначные решения  $\psi$  уравнения (160) во всей области изменения переменных  $r, \Theta, \varphi$  ( $0 \leq r \leq \infty$ ,  $0 \leq \Theta \leq \pi$ ,  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ ).

Анализ показывает, что операторы  $\hat{H}$  и  $\hat{L}^2$  коммутируют между собой, т.е.  $\hat{H}\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{H} = 0$ . Как отмечено в разд. 3.2, в таком случае  $\hat{H}$  и  $\hat{L}^2$  имеют общие собственные функции и поэтому можно записать

$$\hat{L}^2\psi = L^2\psi. \quad (161)$$

Тогда уравнение (160) с учетом (118) переписывается в следующем виде:

$$\hat{T}_r\psi + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2m_e r^2}\psi + U(r)\psi = E\psi. \quad (162)$$

Учитывая независимость движения «вдоль» переменных  $r, \Theta, \varphi$ , волновую функцию  $\psi$  можно представить в виде произведения радиальной и угловой частей:

$$\psi(r, \Theta, \varphi) = R(r)Y(\Theta, \varphi). \quad (163)$$

Тогда с учетом этого уравнение (162) переписывается как

$$\hat{T}_r R + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2m_e r^2}R + U(r)R = ER. \quad (164)$$

Потенциальная энергия электрона в кулоновском поле ядра равна

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^2}{r}, \quad (165)$$

где  $z$  – зарядовое число ядра (для атома водорода  $z = 1$ ).

С учетом всех вышеперечисленных рассуждений и явного вида оператора

$$\hat{T}_r: \quad \hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (166)$$

запишем окончательно уравнение для определения радиальной части  $R(r)$  волновой функции  $R$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - [E - V(r)]R(r) = 0, \quad (167)$$

где  $V(r) = \frac{e^2}{r} \left[ -\frac{z}{4\pi\epsilon_0} + \frac{a_0(\ell+1)\ell}{2r} \right]$ ;  $V(r)$  – эффективный потенциал (рис. 8);

$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$  – первый боровский радиус

для атома водорода. Определение  $R(r)$  для различных  $\ell$  ( $\ell = 0, 1, 2, \dots$ ) представляет собой весьма громоздкую задачу, имеющую скорее математический интерес, и мы его не приводим.

Существенным здесь является то, то непрерывные, конечные и однознач-

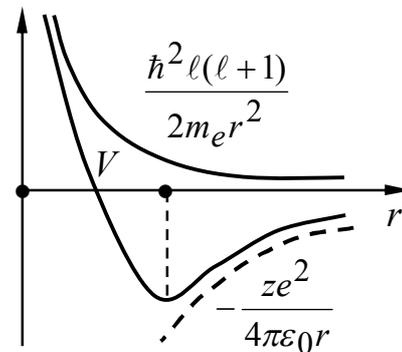


Рис. 8

ные решения  $R(r)$  существуют лишь при следующих собственных значениях оператора  $\hat{H}$ :

$$E_n = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m_e z^2 e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (168)$$

где  $n = n_r + \ell + 1 = 1, 2, 3, \dots$  – главное квантовое число;  $n_r = 0, 1, 2, \dots$  – радиальное квантовое число.

Анализ показывает, что главное  $n$ , орбитальное  $\ell$  и магнитное  $m$  квантовые числа электрона в атоме связаны между собой следующими соотношениями:

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1; \quad (169)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell. \quad (170)$$

В табл.2 приведены принятые в атомной физике обозначения.

Таблица 2

Значение $n$	1	2	3	4	5	...
Буквенное обозначение	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	...
Значение $\ell$	0	1	2	3	4	...
Буквенное обозначение	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	...

При каждом  $\ell$  имеется  $2\ell + 1$  (см.(170) волновых функций, различающихся числом  $m$ . Само  $\ell$ , как следует из (169), пробегает  $n$  значений. В связи с этим общее число функций, принадлежащих квантовому уровню  $E_n$ , будет равно

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2. \quad (171)$$

Как уже отмечалось ранее, такая ситуация называется вырождением и согласно (171) каждый энергетический уровень, характеризуемый главным квантовым числом  $n$ , в атоме водорода  $n^2$  кратно вырожден (с учетом спина  $s$ , о котором речь пойдет ниже, кратность вырождения равна  $2n^2$ ).

Магнитное квантовое число  $m$ , как указывалось выше, определяет величину проекции момента импульса электрона на выделенном направлении.

Совокупность электронов, имеющих одинаковое значение главного квантового числа, образует слой. Слой состоит из оболочек, каждая из которых характеризуется определенным значением  $\ell$ .

Из закона сохранения энергии следует, что энергия кванта света  $h\nu$ , излученного атомом, равна разности энергий  $E_n - E_{n'}$  электрона, находящегося в состояниях с главными квантовыми числами  $n$  и  $n'$ , соответственно ( $n > n'$ ).

$$h\nu = E_n - E_{n'}. \quad (172)$$

С учетом формулы (168) для  $E_n$  (при  $z = 1$  для атома водорода) получим

$$\nu = R \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (173)$$

где  $R = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3}$  – постоянная Ридберга. Формула (173) есть не что иное, как ком-

бинационный принцип (24).

Таким образом, в рамках квантовой механики, решая уравнение Шредингера, оказалось возможным теоретически определить постоянную Ридберга и строго описать без привлечения дополнительных условий линейчатые спектры атома водорода.

Переходы на уровень  $n' = 1$  с уровнями  $n = 2, 3, \dots$  образуют серию Лаймана (ультрафиолетовая часть спектра). Переходы на уровень  $n' = 2$  с уровнями  $n = 3, 4, \dots$  образуют серию Бальмера (см. табл.1). Переходы на уровень  $n' = 3$  с уровнями  $n = 4, 5, \dots$  образуют серию Ритца – Пашена. Аналогично образуются серии Брэкетта, Пфунда и Хэмфри путем переходов с высших уровней на уровни  $n' = 4$  и  $n' = 5$  соответственно. Три квантовых числа  $n, \ell, m$  полностью определяют волновую функцию  $\psi_{n\ell m}$  (и соответственно физическое состояние системы) и поэтому образуют полный набор величин, число которых равно числу степеней свободы.

Вероятность обнаружить электрон между  $r$  и  $r + dr$  равна  $4\pi r^2 |\psi|^2 dr$ . Полная вероятность обнаружить электрон в окрестности точки  $r, \Theta, \varphi$ , очевидно, будет определяться формулой

$$dW_{n\ell m}(r, \Theta, \varphi) = |\psi_{n\ell m}(r, \Theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \Theta d\Theta d\varphi. \quad (174)$$

Вероятность  $dW_{\ell m}(\Theta, \varphi)$  того, что электрон находится в области телесного угла  $d\Omega$  в окрестности луча  $(\Theta, \varphi)$  определяется аналогично:

$$dW_{\ell m}(\Theta, \varphi) = |Y_{\ell m}(\Theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (175)$$

Из анализа функции  $Y_{\ell m}(\Theta, \varphi)$  (115) следует, что вероятность  $dW_{\ell m}$  не зависит от угла  $\varphi$  и, следовательно, распределение по углам обладает симметрией тела вращения около той оси, на которой фиксирована проекция момента импульса. Как правило, это ось  $z$ .

Движение электрона в атоме водорода создает круговой электрический ток, плотность которого  $\vec{j}$  в соответствии с (39) можно определить как

$$\vec{j} = \frac{ie\hbar}{2m} (\psi_{n\ell m} \vec{\nabla} \psi_{n\ell m}^* - \psi_{n\ell m}^* \vec{\nabla} \psi_{n\ell m}). \quad (176)$$

Такой круговой ток, в свою очередь, создает магнитный момент атома  $\vec{\mu}$ . Соответствующие расчеты показывают, что проекция этого момента на выделенное направление (ось  $oz$ ) будет определяться формулой

$$\mu_z = -m\mu_0, \quad (177)$$

где  $\mu_0$  – магнетон Бора;  $m$  – магнитное квантовое число;

$$\mu_o = \frac{e\hbar}{2m_e c}, \quad (178)$$

$m_e$  – масса электрона.

Например, для протона в атомном ядре

$$\mu_o^p = \frac{e\hbar}{2m_p c}, \quad (179)$$

здесь  $m_p$  – масса протона.

Знак (–) в формуле (177) обусловлен отрицательным значением заряда электрона. Как следует из формулы (177), проекция магнитного момента на ось  $oz$  так же, как и проекция момента импульса  $L_z$ , квантуется. Для электрона в атоме

$$\frac{\mu_z}{L_z} = -\frac{e}{2m_e c}. \quad (180)$$

## 7. Собственный механический и магнитный момент электрона

В 1921 г. Штерн и Герлах экспериментально наблюдали расщепление надвое пучка атомов водорода, заведомо находящихся в  $s$ -состоянии, при их прохождении в сильно неоднородном магнитном поле. В этом состоянии механический, а вместе с ним и магнитный момент, как известно, равен нулю ( $m = 0$ ,  $\ell = 0$ , и как следствие:  $L = 0$ ,  $\mu = 0$ ). Между тем факт отклонения пучка атомов в магнитном поле показывает, что эти атомы тем не менее обладают магнитным моментом. Расщепление же на два пучка свидетельствует о том, что проекция этого магнитного момента  $\mu_z$  на направление магнитного поля может принимать только два значения. Из эксперимента следует, что  $\mu_z = \pm\mu_o$ . Учитывая, что в  $s$ -состоянии  $\ell = 0$ , следует предположить, что этим магнитным моментом обладает электрон.

Так как в классической физике магнитный момент есть результат кругового движения заряда (обладающего механическим моментом), то свойство, аналогичное собственному механическому моменту, было приписано и электрону и названо спином  $\vec{s}$ .

Если проекция  $\vec{s}$  на направление  $oz$  определялась бы целым числом постоянных Планка  $\hbar$  (как это имеет место для орбитального момента), то следовало бы ожидать по крайней мере трех ориентаций спина. Факт же только двух ориентаций спина электрона привел Уленбека и Гаудсмита в 1926 г. к предположению, что проекция  $\vec{s}$  на направление  $z$  измеряется полуцелым числом постоянных Планка и может принимать лишь два значения:

$$s_z = \pm \frac{\hbar}{2}. \quad (181)$$

Так как в квантовой физике для аналитического описания эволюции микросистем каждой величине ставится в соответствие линейный самосопряженный

оператор, то необходимо ввести также и оператор спина электрона. Обозначим операторы проекций спина на оси координат через  $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ . Потребуем, чтобы операторы подчинялись тем же правилам перестановки, что и компоненты оператора орбитального момента  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ :

$$\begin{aligned}\hat{s}_x \hat{s}_y - \hat{s}_y \hat{s}_x &= i\hbar \hat{s}_z; \\ \hat{s}_z \hat{s}_x - \hat{s}_x \hat{s}_z &= i\hbar \hat{s}_y; \\ \hat{s}_y \hat{s}_z - \hat{s}_z \hat{s}_y &= i\hbar \hat{s}_x.\end{aligned}\quad (182)$$

В связи с тем, что проекция  $\vec{s}$  на любое направление может принимать два значения  $\pm \frac{\hbar}{2}$ , то операторы  $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$  должны изображаться двухрядными матрицами, так как двухрядная матрица, будучи приведена к диагональному виду, содержит два диагональных члена и, стало быть, имеет только два собственных значения:

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2} \sigma_x; \quad \hat{s}_y = \frac{\hbar}{2} \sigma_y; \quad \hat{s}_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z. \quad (183)$$

Из перестановочных соотношений (182) следует, что спиновые матрицы  $\sigma$  имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \\ \hat{s}^2 \psi &= \hbar^2 s(s+1) \psi, \quad s = \frac{1}{2}.\end{aligned}\quad (184)$$

Волновая функция, описывающая спиновые состояния, также выражается матрицей:

$$\psi = \begin{vmatrix} \psi_1 & 0 \\ \psi_2 & 0 \end{vmatrix}, \quad (185)$$

где

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \psi_1(x, y, z, s_z = \frac{\hbar}{2}, t); \\ \psi_2 &= \psi_2(x, y, z, s_z = -\frac{\hbar}{2}, t).\end{aligned}\quad (186)$$

#### Уравнение Паули

При наличии электромагнитного поля оператор Гамильтона имеет вид (129). Исходя из выражений для векторного  $\vec{A}$  и скалярного  $V$  потенциалов, можно определить напряженность электрического  $\vec{E}$  и магнитного  $\vec{H}_m$  полей:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}; \quad \vec{H} = \text{rot} \vec{A}. \quad (187)$$

Так как электрон обладает магнитным моментом  $\vec{\mu} = -\frac{e}{m_e c} \vec{s}$ , то в магнитном поле напряженности  $\vec{H}$  он приобретает дополнительную потенциальную энергию

$$\Delta U = -\vec{\mu} \vec{H}. \quad (188)$$

Оператор этой энергии  $\hat{\Delta U}$ , как указывалось в формуле (127), есть само выражение (188):

$$\hat{\Delta U} = \frac{e}{m_e c} (\hat{s} \vec{H}) = \frac{e\hbar}{2m_e c} (\vec{\sigma} \vec{H}) = \frac{e\hbar}{2m_e c} (\sigma_x H_x + \sigma_y H_y + \sigma_z H_z). \quad (189)$$

С учетом этого можно записать:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi = \frac{1}{2m_e} \left( \hat{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \psi - eV \psi + U \psi + \frac{e\hbar}{2m_e c} (\vec{\sigma} \vec{H}) \psi. \quad (190)$$

Это уравнение называется уравнением Паули. Из него следует, что при помещении атома в магнитное поле его энергетические уровни будут расщепляться. Расщепление уровней в магнитном поле есть снятие вырождения. Волновая функция  $\psi$  выражается здесь формулой (185).

## 8. Системы из одинаковых частиц

Одинаковыми называются такие частицы, которые имеют одинаковые массы, заряды, спины и т.д., так что в равных условиях они ведут себя одинаковым образом. Пусть координаты, принадлежащие произвольной  $k$ -й частице, будут  $q_k$  ( $q_k = x_k, y_k, z_k$ ). Тогда оператор Гамильтона системы  $N$  таких частиц может быть записан следующим образом:

$$\hat{H}(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = \sum_{k=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + U(q_k, t) \right] + \sum_{k>j=1}^N W(q_k, q_j), \quad (191)$$

где  $W(q_k, q_j)$  — энергия взаимодействия между  $k$ -й и  $j$ -й частицами.

Если в  $\hat{H}$  переставить местами координаты  $k$ -й и  $j$ -й частиц, то очевидно, что гамильтониан не изменится. Это свойство называется инвариантностью гамильтониана относительно перестановки координат любой пары частиц.

Введем оператор перестановки частиц  $\hat{p}_{kj}$ . Под этим оператором будем подразумевать символ, указывающий на то, что координаты  $k$ -й и  $j$ -й частиц должны быть переставлены:

$$\hat{p}_{kj} \psi(\dots, q_k, \dots, q_j, \dots) = \psi(\dots, q_j, \dots, q_k, \dots). \quad (192)$$

Этот оператор является линейным и, кроме того,

$$\hat{p}_{kj} \hat{H} = \hat{H} \hat{p}_{kj}. \quad (193)$$

Отсюда следует, что волновая функция  $\psi' = \hat{p}_{kj} \psi$  также является решением уравнения Шредингера. Оно отличается тем, что  $k$ -я частица находится в со-

стоянии, ранее занимаемом  $j$ -й частицей, а  $j$ -е состояние занято частицей, находившейся в  $k$ -м состоянии.

Тщательный анализ проблемы описания поведения одинаковых частиц показывает, что состояния системы одинаковых частиц всегда таковы, что можно говорить лишь о состоянии всей совокупности в целом, а не о распределении частиц по состояниям. Из этого вытекает так называемый принцип тождественности: **в совокупности одинаковых частиц реализуются лишь такие состояния, которые не меняются при обмене одинаковых частиц местами.**

Пусть  $\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t)$  есть волновая функция, описывающая состояние системы из  $N$  одинаковых частиц. Если поменять местами  $k$ -ю и  $j$ -ю частицы, то получим новое состояние, описываемое функцией  $\psi'$ . Принцип тождественности частиц утверждает, что это новое состояние не отличимо от прежнего, т.е.  $\psi$  и  $\psi'$  описывают одно и то же состояние системы. Волновые функции, описывающие одно и то же физическое состояние системы, могут отличаться друг от друга только постоянным множителем:

$$\psi' = \lambda \psi \quad \text{или} \quad \hat{p}_{kj} \psi = \lambda \psi. \quad (194)$$

Это есть уравнение на собственные функции и собственные значения оператора  $\hat{p}_{kj}$ . Из него легко получить, что собственные функции оператора  $\hat{p}_{kj}$  подразделяются на два класса:

$$I \quad \hat{p}_{kj} \psi = +\psi \quad \Rightarrow \quad \lambda = +1; \quad (195)$$

$$II \quad \hat{p}_{kj} \psi = -\psi \quad \Rightarrow \quad \lambda = -1. \quad (196)$$

Первые функции (195) называются симметричными  $\psi_s$ , а вторые (196) – антисимметричными  $\psi_a$ .

Опытным путем установлено, что весь мир элементарных частиц делится в этом отношении на два класса. При этом наблюдается следующее правило: частицы, обладающие спином, равным целому числу постоянных Планка ( $s = 0, \hbar, \dots$ ), описываются симметричными функциями. Такие частицы называются частицами Бозе, а их совокупности – ансамблями Бозе – Эйнштейна. Частицы, имеющие спин, равный полуцелому числу постоянных Планка ( $s = \frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \dots$ ), описываются антисимметричными функциями. Такие частицы называются частицами Ферми, а их совокупность – ансамблями Ферми – Дирака.

К Ферми-частицам относятся кварки, электроны, протоны, нейтроны, гипероны,  $\mu$ -мезоны, нейтрино и их античастицы. Спин 0 имеют  $\pi$ -мезоны,  $K$ -мезоны, глюоны. Спин  $\hbar$  имеет фотон.

Основной особенностью частиц типа Ферми является то, что они подчиняются принципу Паули. Для его определения учтем, что Ферми-частица, например, электрон, обладает четырьмя степенями свободы, три из которых относятся к движению центра тяжести этой частицы, а четвертая есть ее спин. Эти четыре степени свободы можно охарактеризовать величинами  $F_1, F_2, F_3$  и  $S$ , одновременно измеримыми в эксперименте (например:  $F_1$  – полная энергия движения,

$F_2$  – момент импульса,  $F_3$  – проекция момента импульса,  $S$  – спин). В этой связи принцип Паули в общем виде может быть сформулирован следующим образом: в системе электронов в каждый момент времени при измерении любых четырех величин  $F_1, F_2, F_3, S$ , характеризующих состояние отдельного электрона, **каждое значение** четверки величин  $F_1, F_2, F_3, S$  может быть получено **только для одного электрона** системы.

## 9. Атом гелия

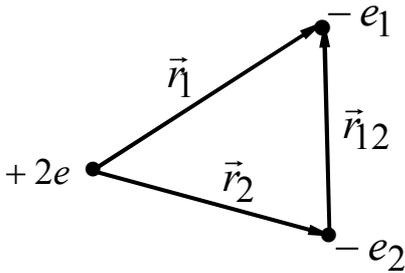


Рис. 9

Рассмотрим атом гелия, имеющий два электрона  $e_1$  и  $e_2$ , вращающиеся вокруг ядра с зарядом  $2e$  (рис. 9). Обозначим координаты электронов через  $x_1, y_1, z_1(\vec{r}_1)$  и  $x_2, y_2, z_2(\vec{r}_2)$ , а их спины через  $s_1$  и  $s_2$ . Оператор потенциальной энергии кулоновских взаимодействий будет равен

$$U = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (197)$$

Оператор энергии магнитных взаимодействий, связанный со спинами, положением и скоростями электронов, очень мал и учитывать его не будем.

Тогда оператор Гамильтона для атома гелия можно записать в следующем виде:

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (198)$$

Полная волновая функция двух электронов должна содержать координатную  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  и спиновую  $s(s_{z1}, s_{z2})$  части:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_{z1}, s_{z2}) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) s(s_{z1}, s_{z2}). \quad (199)$$

Так как электроны подчиняются принципу Паули, то волновая функция должна быть антисимметричной (см. раздел 8). В этом случае из (199) следует, что возможны два вида антисимметричных волновых функций:

$$\psi_I = \psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) s_a(s_{z1}, s_{z2}); \quad (200)$$

$$\psi_{II} = \psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) s_s(s_{z1}, s_{z2}), \quad (201)$$

где значки  $s$  и  $a$  обозначают симметричные и соответственно антисимметричные функции.

В общем виде спиновую функцию  $s$  двух электронов можно записать в виде

$$s(s_{z1}, s_{z2}) = s_{\alpha_1}(s_{z1}) s_{\alpha_2}(s_{z2}), \quad (202)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  указывают направление спина электрона по оси  $z$  ( $\alpha_1, \alpha_2 = \pm \frac{1}{2}$ ).

Пусть спины электронов противоположны друг другу. Тогда волновая функция (202) имеет вид

$$s'(s_{z1}, s_{z2}) = s_{+\frac{1}{2}}(s_{z1})s_{-\frac{1}{2}}(s_{z2}). \quad (203)$$

Возможна и обратная ориентация спинов:

$$s''(s_{z1}, s_{z2}) = s_{-\frac{1}{2}}(s_{z1})s_{+\frac{1}{2}}(s_{z2}). \quad (204)$$

Оба эти состояния отвечают суммарному спину по оси  $z$ , равному нулю, и оба принадлежат одной и той же энергии  $E$ . Поэтому этой же энергии может принадлежать и любая суперпозиция этих состояний. Среди них единственная, описываемая антисимметричной функцией  $s_a$ , имеет вид

$$s_a(s_{z1}, s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ s_{+\frac{1}{2}}(s_{z1})s_{-\frac{1}{2}}(s_{z2}) - s_{-\frac{1}{2}}(s_{z1})s_{+\frac{1}{2}}(s_{z2}) \right]. \quad (205)$$

Множитель  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  введен из условия нормировки  $s_a$  к единице.

Для случая параллельных спинов антисимметричные состояния невозможны, и в этом случае существуют следующие варианты:

$$s'_s(s_{z1}, s_{z2}) = s_{+\frac{1}{2}}(s_{z1})s_{+\frac{1}{2}}(s_{z2}); \quad (206)$$

$$s''_s(s_{z1}, s_{z2}) = s_{-\frac{1}{2}}(s_{z1})s_{-\frac{1}{2}}(s_{z2}). \quad (207)$$

По спину электронов эти состояния очевидно симметричны. Кроме того, из (203) и (204) можно образовать еще одну симметричную по спином функцию:

$$s'''_s(s_{z1}, s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ s_{+\frac{1}{2}}(s_{z1})s_{-\frac{1}{2}}(s_{z2}) + s_{-\frac{1}{2}}(s_{z1})s_{+\frac{1}{2}}(s_{z2}) \right]. \quad (208)$$

Таким образом, оказываются возможными три симметричные по спину функции. В каждом из этих состояний суммарный спин равен единице, только в случае (206) он направлен в положительном направлении оси  $z$ , в случае (207) – отрицательном, а в случае (208) – направлен перпендикулярно оси  $z$ .

Согласно же (200) и (201), состояния, симметричные в координатах центров тяжести электронов  $\mathcal{C}_s$ , есть состояния с суммарным спином электронов, равным нулю. Состояния, антисимметричные в координатах центров тяжести электронов  $\mathcal{C}_a$ , есть состояния с параллельными спинами электронов, когда суммарный спин равен единице. Таким образом, существует два сорта гелия – с параллельными и антипараллельными спинами. Первый сорт гелия называют ортогелием, а второй – парагелием. Из условия минимума энергии атома гелия следует, что гелий в нормальном состоянии есть парагелий. Для этого состояния энергия атома гелия будет равна

$$E = 2E_1 + K + A, \quad (209)$$

где  $E_1$  – энергия первого уровня электрона;

$$K = \int \frac{\rho_{nn}(\vec{r}_1)\rho_{mm}(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\nu_1 d\nu_2, \quad (210)$$

$\rho_{nn}(\vec{r}_1) = -e|\psi_n(\vec{r}_1)|^2$  – плотность электрического заряда (в точке  $\vec{r}_1$ ), создаваемого электроном, находящимся в состоянии  $\psi_n(\vec{r})$ .  $\rho_{mm}(\vec{r}_2) = -e|\psi_m(\vec{r}_2)|^2$  – плотность электрического заряда (в точке  $\vec{r}_2$ ), создаваемого электроном, находящимся в состоянии  $\psi_m(\vec{r})$ . Величина  $K$  есть не что иное, как кулоновская энергия взаимодействия двух зарядов, один из которых распределен в пространстве с плотностью  $\rho_{nn}$ , а второй – с плотностью  $\rho_{mm}$ . Это энергия кулоновского взаимодействия двух электронов, заряды которых «размазаны» в пространстве.

Величина  $A$  имеет гораздо более сложный смысл:

$$A = \int \frac{\rho_{mn}(\vec{r}_1)\rho_{mn}^*(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\nu_1 d\nu_2, \quad (211)$$

где  $\rho_{mn}(\vec{r}_1) = -e\psi_m^*(\vec{r}_1)\psi_n(\vec{r}_1)$ ;  $\rho_{mn}^*(\vec{r}_2) = -e\psi_m(\vec{r}_2)\psi_n^*(\vec{r}_2)$ . Это плотности зарядов, которые обусловлены тем, что каждый из электронов может находиться частью в состоянии  $\psi_n(\vec{r})$ , частью в состоянии  $\psi_m(\vec{r})$ .  $\rho_{mn}(\vec{r}_1)$  и  $\rho_{mn}^*(\vec{r}_2)$  называются обменными плотностями, а энергию  $A$  называют обменной энергией.

Если предположить, что между электронами имеет место не электрическое, а какое-либо другое взаимодействие, то все равно имеет место энергетическая добавка  $A$ , связанная с одинаковостью взаимодействующих частиц.

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

### 10. Основные идеи теории

Термодинамика – это макроскопическая теория тепла, имеющая феноменологическую основу. Физическая система в термодинамике описывается определенной совокупностью макроскопически измеряемых параметров, число которых ограничено. Связь между этими параметрами и общие закономерности, которым они подчиняются, выводятся из аксиом, рассматриваемых как факты опыта.

В отличие от термодинамики статистическая физика является атомистической теорией тепловой формы движения материи, в основу которой кладется определенная модель, отражающая специфику конкретной формы вещества. При этом делаются некоторые статистические предположения об априорных вероятностях тех или иных микроскопических состояний системы.

Все изложение современной статистической физики строится на основе метода Гиббса, основанного на формализме статистических ансамблей и вероятностей их распределения.

Одной из задач статистической физики является вычисление на основе молекулярных представлений средних значений макроскопических характеристик

системы: давления  $P$ , температуры  $T$ , теплоемкости  $C$ , энергии  $E$ , восприимчивости  $\chi$  и др. Для этого, в частности, используется метод термодинамических потенциалов, который позволяет установить связь между термодинамическими переменными системы с помощью введения ограниченного числа некоторых величин – термодинамических потенциалов и действий дифференцирования над ними. Основными термодинамическими потенциалами являются:

1. Внутренняя энергия  $E(S, V)$  как функция энтропии и объема:

$$dE = TdS - PdV; \quad (212)$$

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V; \quad P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S; \quad \frac{\partial T}{\partial V} = - \frac{\partial P}{\partial S}.$$

2. Свободная энергия  $F(T, V)$  как функция температуры и объема:

$$dF = -SdT - PdV; \quad (213)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; \quad P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T; \quad \frac{dS}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial T}.$$

3. Термодинамический потенциал  $G(T, P)$  (потенциал Гиббса) как функция температуры и давления:

$$dG = -SdT + VdP; \quad (214)$$

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P; \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T; \quad \frac{dS}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial T}.$$

4. Энтальпия (тепловая функция)  $H(S, P)$  как функция энтропии и давления:

$$dH = TdS + VdP; \quad (215)$$

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P; \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S; \quad \frac{dT}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial S}.$$

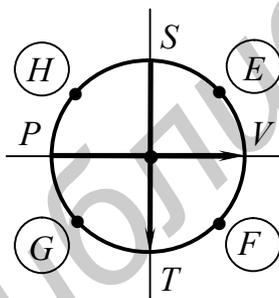


Рис. 10

Все термодинамические потенциалы ( $E, F, G, H$ ) представляют собой энергию системы, выраженную через одну интенсивную ( $T$  или  $P$ ) и одну экстенсивную ( $V$  или  $S$ ) переменные. Для их запоминания (что представляет собой определенную трудность для студентов) можно предложить следующую наглядную диаграмму (рис. 10). Жирными стрелками указано движение поезда из Парижа ( $P$ ) во Владивосток ( $V$ ) (вектор  $\overrightarrow{PV}$ ), по местности где солнце ( $S$ ) светит на траву ( $T$ ) (вектор  $\overrightarrow{ST}$ ).

Термодинамические потенциалы расположены между переменными  $S, V, T, P, S$  в порядке следования букв в латинском алфавите ( $E, F, G, H$ ) по часовой стрелке.

Рассмотрим, как работает эта диаграмма. Для примера запишем выражение для  $dG$  (см. формулу (214)). Потенциал  $G$  находится между  $P$  и  $T$ . Это его переменные и они войдут в формулу в виде дифференциалов  $dP$  и  $dT$ .

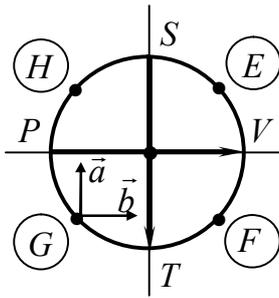


Рис. 11

Постоянными множителями к дифференциалам  $dP$  и  $dT$  будут находящиеся на другом конце данных векторов ( $\overrightarrow{PV}$  и  $\overrightarrow{ST}$ ) величины  $V$  и  $S$  соответственно. В точке  $G$  построим векторы  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$ , параллельные  $\overrightarrow{ST}$  и  $\overrightarrow{PV}$  ( $\vec{a} \parallel \overrightarrow{ST}$ ,  $\vec{b} \parallel \overrightarrow{PV}$ ) (рис. 11). Так как вектор  $\vec{b}$  совпадает по направлению с  $\overrightarrow{PV}$ , то соответствующее слагаемое в выражении для  $dG$  будет с положительным знаком, т.е.:  $VdP$ .

Вектор  $\vec{a}$  направлен в противоположную сторону по отношению к вектору  $\overrightarrow{ST}$ , следовательно, слагаемое  $SdT$  будет с отрицательным знаком. В итоге получим

$$dG = VdP - SdT. \quad (216)$$

По такому алгоритму получают все остальные дифференциалы термодинамических потенциалов.

Выразим теперь один термодинамический потенциал через другой. Для примера – потенциал  $G$  через  $E$ :

$$G = E + (?). \quad (217)$$

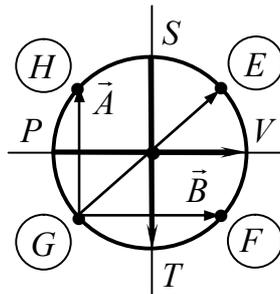


Рис. 12

Как получить выражение в скобках формулы (217)? Для этого на диаграмме строим вектор  $\overrightarrow{GE}$  (рис. 12) и раскладываем его на составляющие векторы  $\vec{A}$  и  $\vec{B}$ , параллельные векторам  $\overrightarrow{ST}$  и  $\overrightarrow{PV}$  соответственно. Дополнительными слагаемыми в (217) будут теперь произведения  $PV$  и  $ST$ . Осталось определиться с их знаками. Так как  $\vec{B}$  совпадает по направлению с  $\overrightarrow{PV}$ , то слагаемое  $PV$  входит в выражение для  $G$  (217) с положительным знаком.

Вектор  $\vec{A}$  направлен противоположно вектору  $\overrightarrow{ST}$ , следовательно, слагаемое  $ST$  входит в формулу (217) с отрицательным знаком. В итоге формулу (217) перепишем в явном виде:

$$G = E + PV - ST. \quad (218)$$

По такой схеме можно выразить термодинамические потенциалы друг через друга.

Примечание: когда мы говорили о построении векторов  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{A}, \vec{B}$ , параллельных  $\overrightarrow{ST}$  и  $\overrightarrow{PV}$ , речь шла лишь о параллельности линий, вдоль которых были построены соответствующие векторы. Взаимоотношение же направлений самих векторов следует оговорить специально.

В качестве примера рассмотрим алгоритм получения информации о термодинамическом состоянии системы исходя из ее свободной энергии  $F$  (не смешивать с обозначением операторов  $\hat{F}$  и их собственных значений  $F$  в разделе «Квантовая механика»).

Среднюю энергию системы  $\bar{E}$  можно определить по формуле

$$\bar{E} = F - T \frac{\partial F}{\partial T}, \quad (219)$$

энтропия системы  $S$  определяется как

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T}, \quad (220)$$

давление  $P$  можно оценить из соотношения

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V}, \quad (221)$$

теплоемкость  $C_V$  при постоянном объеме равна

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}. \quad (222)$$

Для магнитных систем намагниченность  $\mathfrak{Z}$  можно определить из выражения

$$\mathfrak{Z} = - \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right), \quad (223)$$

где  $H$  – напряженность магнитного поля.

Восприимчивость  $\chi$  такой системы выражается формулой

$$\chi = - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \right). \quad (224)$$

Химический потенциал  $\mu_s$  определяется дифференцированием  $F$  по числу частиц  $N$ :

$$\mu_s = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right). \quad (225)$$

Определение же  $F$  является прямой задачей статистической физики, которая, как указывалось выше, учитывает микроструктуру вещества. В основу статистической теории У. Гиббс положил метод статистических ансамблей и каноническое распределение, которое определяет вероятность  $w$  (а точнее, плотность вероятности) состояния системы, обладающей  $r$  степенями свободы ( $r = mN$ ,  $m$  – число степеней свободы одной частицы,  $N$  – число частиц). Исходным для всей статистической физики является понятие о статистическом ансамбле. Выделение статистического ансамбля в классической физике в первую очередь связано с заданием типа измерения, которое должно быть проведено над рядом одинаковых систем. Если системы находятся в различных с точки зрения механики состояниях, то результаты измерений также будут различны. Вся **совокупность результатов измерений** и представляет собой статистический ансамбль. Однако определение статистического ансамбля целесообразно дать в рамках наиболее общего, квантового подхода. *«Вместо временного усреднения в рамках одной системы Больцман и Гиббс предложили рассматривать совокупность большого числа соответствующим образом разупорядоченных одинаковых систем. Средние значения в определенный момент времени определяются*

по этой совокупности систем, а сама совокупность называется **ансамблем системы**. Такое среднее называется **средним по ансамблю**. Ансамбль представляет собой мысленную конструкцию, характеризующую в один единственный момент времени свойства реальной системы, которые проявляются в ней с течением времени. Ансамбль систем состоит из очень большого числа одинаковым образом «устроенных» систем. Каждая система из ансамбля является точной копией реальной системы в одном из ее допустимых квантовых состояний» (Ч. Киттель).

Так как любое вещество – это совокупность связанных частиц, или охваченное взаимодействием единое целое, то в описательном отношении такую систему надо рассматривать также как единое целое, то есть все сразу, а не как совокупность отдельных составляющих. В обычном трехмерном пространстве ввести такой формализм невозможно и поэтому вводится так называемое фазовое пространство, в котором отражается состояние (положение и импульс каждой из  $N$  частиц) **всей** системы сразу в произвольный момент времени. Исходя из плотности вероятности  $w$  по известной процедуре, можно определить средние значения физических величин, характеризующих систему. Сразу следует подчеркнуть аналогию с квантовой механикой, где плотность вероятности  $w = \psi^* \psi$  также играет фундаментальную роль (хотя природа вероятностного поведения в том и другом случаях качественно различна).

Фазовое пространство ( $\Gamma$ -пространство) – это абстрактное пространство, по ортогональным осям которого отложено  $r$  обобщенных координат  $q_j$  и  $r$  сопряженных этим координатам импульсов  $p_j$ . Размерность фазового пространства, таким образом, равна  $2r$ . Механическое состояние системы изображается в фазовом пространстве точкой (так называемая изображающая или фазовая точка), а ее развитие описывается как движение изображающей точки в  $2r$ -мерном пространстве по одномерной кривой. Эта кривая представляет собой фазовую траекторию. Размерность  $\Gamma$  пространства для системы с  $r$  степенями свободы равна  $(q \times p)^r = (\text{координата} \times \text{импульс})^r = (\text{действие})^r$ . Так как квант действия равен постоянной Планка  $h = 2\pi\hbar$ , то фазовое пространство является дискретным, состоящим из «клеток», число которых равно  $\frac{\Gamma}{(2\pi\hbar)^r}$ . Числу  $N'$  тождественных систем в фазовом пространстве соответствует  $N'$  изображающих точек. В этой связи можно ввести понятие о плотности распределения  $w$ :

$$w(p, q, t) = \frac{\Delta N'}{N' \Delta \Gamma}, \quad (226)$$

где  $\Delta N'$  – число изображающих точек в элементе фазового пространства  $\Delta \Gamma$ .

Функция  $w(p, q, t)$  нормирована условием

$$\int w(p, q, t) d\Gamma = 1. \quad (227)$$

Если между частицами системы взаимодействие практически отсутствует, то для описания такой системы оказывается удобным ввести  $6$ -мерное  $\mu$ -пространство

$(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ , в котором система из  $N$  частиц описывается движением  $N$  изображающих точек.

Разъясним вышесказанное на примере системы из  $N$  частиц в  $\mu$ -пространстве. Элемент объема в таком пространстве  $d\Gamma$  имеет следующий вид:

$$d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z. \quad (228)$$

Число частиц  $dN$ , находящихся в таком объеме, очевидно, должно быть пропорционально  $d\Gamma$  (для очень малых  $d\Gamma$ ). Кроме того, в самом общем случае  $dN$  будет также зависеть от точки фазового пространства. Таковую зависимость определим функцией  $R(\vec{r}, \vec{p}, t)$ . Тогда можно записать:

$$dN = R(\vec{r}, \vec{p}, t) d\Gamma. \quad (229)$$

Вероятность  $dW$  одной частице находиться в элементе объема  $d\Gamma$  можно определить как  $\frac{dN}{N}$ :

$$dW = \frac{R(\vec{r}, \vec{p}, t)}{N} d\Gamma. \quad (230)$$

Обозначим величину  $\frac{R(\vec{r}, \vec{p}, t)}{N}$  через  $w(\vec{r}, \vec{p}, t)$ , которая будет характеризовать вероятность нахождения одной частицы в единичном объеме фазового пространства. С помощью функции  $w(\vec{r}, \vec{p}, t)$ , как уже указывалось выше, можно оценить среднее значение любой физической величины, характеризующей систему частиц. Для примера определим среднюю энергию частицы  $\bar{E}$ . Пусть в элементе объема  $d\Gamma$  находится  $dN$  частиц. Очевидно, что их суммарная энергия будет равна  $E dN$ . Полная энергия  $E$  всей системы частиц будет равна  $\int E dN$ . Тогда средняя энергия  $\bar{E}$  одной частицы определяется как  $E/N$ . Таким образом, можно записать

$$\bar{E} = E/N = \int_{\Gamma} E \frac{dN}{N} = \int_{\Gamma} E w(\vec{r}, \vec{p}, t) d\Gamma. \quad (231)$$

Подставляя в (231) вместо  $E$  любую другую физическую характеристику  $A$ , можно определить ее среднее по ансамблю значение  $\bar{A}$ .

На протяжении всего времени развития статистической теории, начиная с Гиббса, были получены конкретные выражения для  $w$ , описывающие состояние различных физических систем.

## 11. Функции распределения в статистической физике

### 11.1. Микроканоническое распределение

Для адиабатической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, функция  $w(p, q)$  вводится постулативно на основе совпадения всех результатов вычислений с данными эксперимента:

$$w(p, q) = A \delta[E - H(p, q)], \quad (232)$$

где  $E$  – энергия системы;  $H(p, q)$  – функция Гамильтона;  $A$  – нормировочный множитель;  $\delta(x)$  – дельта-функция Дирака, обладающая следующими свойствами:

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x < 0 \text{ и } x > 0; \\ \infty & \text{при } x = 0. \end{cases} \quad (233)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1; \quad (234)$$

Для произвольной функции  $f(x)$  справедливы следующие равенства:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0); \quad (235)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - a) f(x) dx = f(a); \quad (236)$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x), \quad a \neq 0; \quad (237)$$

$$\delta[f(x)] = \frac{1}{|f'(0)|} \delta(x).$$

Формула (232) получила название микроканонического распределения, которое описывает системы с постоянным, строго фиксированным значением энергии  $E$ . Практическое использование этого распределения приводит к значительным трудностям, связанным при определении средних значений физических величин с необходимостью интегрирования по многомерной поверхности  $H(p, q) = E$ .

## 11.2. Каноническое распределение

Проблема с использованием распределения (232) снимается введением канонического распределения, когда энергия  $E$  не имеет строго определенного значения как в предыдущем случае, а постоянной является температура (изотермические системы).

$$w(p, q) = B e^{-\frac{F - H(p, q)}{k_B T}}, \quad (238)$$

где  $F$  – свободная энергия системы:

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (239)$$

здесь  $Z$  – статистический интеграл, или интеграл состояний, получающийся из условия нормировки для (238):

$$Z = \int e^{-\frac{H(p, q)}{k_B T}} d\Gamma. \quad (240)$$

$B$  – нормировочный множитель.

Определив с помощью (240) свободную энергию (239) по формулам (219) – (225), можно оценить физические характеристики системы.

### 11.3. Большое каноническое распределение

Для систем с переменным числом частиц вводится так называемое большое каноническое распределение. Пусть  $N$  частиц системы распределены по  $k$  энергетическим уровням. При этом предполагается, что число частиц на каждом уровне может изменяться. Тогда статистическое распределение для этой системы будет иметь вид

$$w_{kN} = C e^{\frac{\Omega + \mu_s N - E_{kN}}{k_B T}}, \quad (241)$$

где  $\Omega$  – термодинамический потенциал, зависящий от  $T, V$  и  $\mu_s$ ,  $C$  – нормировочный множитель.

Из условия нормировки (227) для (241) получим:

$$\Omega = -k_B T \ln \sum_N \left[ C e^{\frac{\mu_s N}{k_B T}} \sum_k e^{-\frac{E_{kN}}{k_B T}} \right]; \quad (242)$$

$$N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu_s} \right)_{T, V}. \quad (243)$$

Выражение (241) описывает квантовую статистику. В классическом случае:

$$w_N = \frac{1}{N! (2\pi \hbar)^r} e^{\frac{\Omega + \mu_s N - E_N(p, q)}{k_B T}}, \quad (244)$$

где

$$\Omega = -k_B T \ln \left[ \sum_N \frac{1}{N! (2\pi \hbar)^r} e^{\frac{\mu_s N}{k_B T}} \int e^{-\frac{E_N(p, q)}{k_B T}} d\Gamma_N \right]. \quad (245)$$

Здесь учтено, что каждому  $N$  сопоставляется свое фазовое пространство.

Для определения средних значений физических величин, характеризующих систему, принципиально применимы все три распределения, однако наиболее удобным с математической точки зрения является большое каноническое распределение Гиббса (241), (244). Нормировочные множители  $A, B$  и  $C$  учитывают также тождественность частиц, то есть они обратно пропорциональны  $N!$

## 11.4. Статистические распределения Ферми и Бозе

При описании квантовых систем используется статистика, основанная на квантовой модели вещества. Так как в замкнутых квантовых системах энергетический спектр дискретен, то статистический интеграл (240) заменяется статистической суммой.

Квантовое каноническое распределение в этом случае может быть записано в следующем виде:

$$W_k = e^{\frac{F - E_k}{k_B T}} g_k, \quad (246)$$

где  $g_k$  – кратность вырождения,  $F = -k_B T \ln Z$ , здесь  $Z$  – статистическая сумма

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\frac{E_k}{k_B T}}, \quad (247)$$

Однако учет одной лишь дискретности энергетического спектра недостаточен для объяснения специфики поведения квантовых систем. Для систем тождественных частиц необходимо учитывать также их принципиальную неразличимость. В этом случае статистика будет различной в зависимости от того, какого рода волновыми функциями описываются частицы рассматриваемой системы.

Как известно (см. разд. 8), волновые функции должны быть либо симметричными, либо антисимметричными по отношению к перестановке любой пары частиц. Симметричные волновые функции имеют место для частиц с целым, а антисимметричные – для частиц с полуцелым спином. Пусть  $n_k$  – число частиц, находящихся в  $k$ -м квантовом состоянии (энергия  $k$ -го уровня  $E_k$  равна  $n_k \varepsilon_k$ ). Величины  $n_k$  называются числами заполнения  $k$ -х квантовых состояний.

Из аддитивности потенциала  $\Omega$  (242) ( $\Omega = \sum_k \Omega_k$ ) для  $\Omega_k$  можно записать

$$\Omega_k = -k_B T \ln \sum_{n_k} \left[ e^{\frac{(\mu_s - \varepsilon_k)}{k_B T}} \right]^{n_k}. \quad (248)$$

Для Ферми-частиц (спин  $s = \frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \dots$ ), согласно принципу Паули, число заполнения  $n_k$  может принимать значения либо 0, либо 1. С учетом этого

$$\Omega_k = -k_B T \ln \left( 1 + e^{\frac{(\mu_s - \varepsilon_k)}{k_B T}} \right). \quad (249)$$

Среднее число частиц на  $k$ -м квантовом уровне можно определить из соотношения (243):

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu_s}. \quad (250)$$

Подставляя (249) в (250), получим

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu_s}{k_B T}} + 1}. \quad (251)$$

Это так называемое распределение Ферми, которое нормировано условием:

$$\sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu_s}{k_B T}} + 1} = N. \quad (252)$$

Для Бозе-частиц (спин  $s = 0, \hbar, \dots$ ) числа заполнения квантовых состояний ничем не ограничены ( $0 \leq n_k \leq \infty$ ). Тогда из выражений (248) и (250) получим

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu_s}{k_B T}} - 1}. \quad (253)$$

Формула (253) представляет статистику Бозе и называется распределением Бозе. Оно подчиняется такому же условию нормировки (252).

Величина  $\bar{n}_k$  в формуле (251) есть не что иное, как вероятность  $W_k$  заполнения Ферми-частицей  $k$ -го энергетического уровня. Для Бозе-частиц  $\bar{n}_k$  (формула (253)) не совпадает с вероятностью того, что какой-то уровень заселен.

### 11.5. Распределение Максвелла – Больцмана

Это распределение определяет вероятность  $wd\Gamma$  того, что импульсы и координаты всех  $N$  не взаимодействующих между собой частиц системы (идеальный газ) лежат внутри заданного элемента  $6N$ -мерного фазового пространства  $d\Gamma = dq \cdot dp$  (где  $dq = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots dx_N dy_N dz_N$ ;  $dp = dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} dp_{x2} dp_{y2} dp_{z2} \dots dp_{xN} dp_{yN} dp_{zN}$ ). Функция Гамильтона  $H(p, q)$  для такого идеального газа, состоящего из молекул одного сорта массы  $m$ , может быть записана следующим образом:

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2m} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + U(q_i) \right]. \quad (254)$$

Подставляя это выражение в каноническое распределение Гиббса, получим следующую формулу:

$$f(\vec{p}, \vec{r}) = \left( \frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^3 e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m k_B T}} \cdot C_B \cdot e^{-\frac{U(x, y, z)}{k_B T}}. \quad (255)$$

Формула (255) представляет собой известное распределение Максвелла–Больцмана, которое можно представить как произведение двух распределений  $f_{\vec{p}}$  и  $f_{\vec{r}}$ :

$$f_{\vec{p}} = \left( \frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{p^2}{2m k_B T}}; \quad (256)$$

$$f_{\vec{r}} = C_B \cdot e^{-\frac{U(x,y,z)}{k_B T}}, \quad (257)$$

где  $f_{\vec{p}}$  – распределение Максвелла (1860 г.);  $f_{\vec{r}}$  – распределение Больцмана (1868 г.).

Формула (256) позволяет оценить вероятность определенных значений импульса, а (257) – вероятность определенных значений координат.

Для проекций скоростей можно записать:

$$f_{v_x, v_y, v_z} = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}}. \quad (258)$$

Число молекул  $dN$  в системе, скорости которых лежат в интервале значений от  $v$  до  $v + dv$ , можно определить по формуле

$$dN = 4\pi N \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \cdot v^2 dv. \quad (259)$$

Это распределение Максвелла для модуля скорости. Соответствующая вероятность  $dW$  равна

$$dW = \frac{dN}{N}. \quad (260)$$

## 12. Использование функций распределения для оценки физических характеристик систем

### 12.1. Средние значения некоторых характеристик движения молекул в идеальном газе

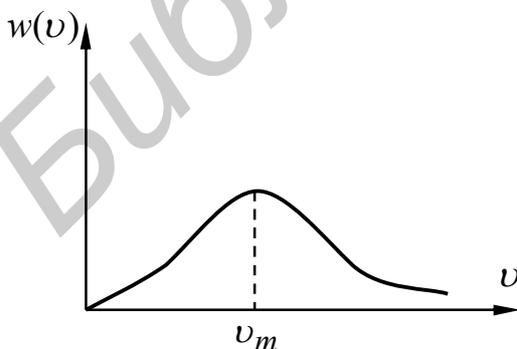


Рис. 13

На рис. 13 приведено распределение функции  $w(v) = \frac{dW}{dv}$ . Несмотря на то, что наиболее вероятное значение декартовой компоненты скорости равно нулю, наиболее вероятное значение абсолютной величины скорости  $v_m$  равно вполне определенной величине:

$$v_m = \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (261)$$

Такой парадокс является следствием различного выбора элемента объема: кубик  $dv_x dv_y dv_z$  в декартовом пространстве или сферический слой  $4\pi v^2 dv$  в сферических координатах. Плотность числа молекул в декартовом пространстве скоростей будет наибольшей в нуле и уменьшаться при удалении от начала координат. Объем же шарового слоя увеличивается пропорционально росту площади его поверхности, и число молекул в элементе объема, которое равно плотности числа молекул, умноженное на элемент объема, будет иметь максимум при некотором значении  $v = v_m$ .

Формула (261) получена из условия  $\frac{dw(v)}{dv} = 0$ . Среднее значение скорости  $\bar{v}$  можно определить из соотношения

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v w(v) dv = \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (262)$$

Среднеквадратичное значение скорости определяется аналогично:

$$(\bar{v}^2)^{\frac{1}{2}} = \left[ \int_0^{\infty} v^2 w(v) dv \right]^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{3k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (263)$$

## 12.2. Вычисление свободной энергии идеального газа

Рассмотрим идеальный газ, находящийся в сосуде объемом  $V$ . Функция Гамильтона такой системы имеет вид (254). Если на газ действуют только упругие силы стенок, то его потенциальную энергию можно положить равной нулю внутри объема и бесконечности – на его стенках. Тогда статистический интеграл  $Z$  (240) для данного случая запишем следующим образом:

$$Z = \int e^{-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2m} + U(x_i, y_i, z_i) \right]} \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i} = \quad (264)$$

$$= \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2mk_B T}} dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U(x_i, y_i, z_i)}{k_B T}} dx_i dy_i dz_i.$$

Нормировочный множитель  $B$  в целях простоты пока опускаем. Так как  $U = 0$  внутри сосуда и равно бесконечности на его стенках, то каждый из интегралов по координатам  $x_i, y_i, z_i$  будет равен объему сосуда  $V$ , а произведение всех таких интегралов будет  $V^N$ . Интегралы по импульсам сводятся к интегралам Пуассона:

$$\int_{-\infty}^{\infty} -\alpha \xi^2 d\xi = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (265)$$

и в связи с этим произведение интегралов по импульсам будет равно  $(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}N}$ . В итоге величина статистического интеграла для идеального газа будет выражаться формулой

$$Z = V^N (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}N}. \quad (266)$$

Свободная энергия (239) в этом случае запишется в следующем виде:

$$F = -Nk_B T \ln V - \frac{3}{2} Nk_B T \ln k_B T - \frac{3}{2} Nk_B T \ln(2\pi m). \quad (267)$$

Из выражения (267) определим некоторые характеристики идеального газа:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B N \frac{T}{V}; \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B N \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln k_B T + \frac{3}{2} \ln(2\pi m) + \frac{3}{2} \right], \quad (268)$$

$$\bar{E} = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{3}{2} k_B N T; \quad C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{3}{2} k_B N.$$

Из термодинамики известно, что для одного моля идеального газа теплоемкость равна  $C_V = \frac{3}{2} R$  (где  $R$  – универсальная газовая постоянная). С учетом этого можно записать

$$R = k_B N_A, \quad (269)$$

где  $N_A$  – число Авогадро.

### 12.3. Средняя энергия квантового осциллятора

Как известно из квантовой механики, энергия квантового осциллятора выражается формулой (157):

$$E_k = \left( k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega. \quad (270)$$

Для определения свободной энергии  $F$  вычислим статистическую сумму  $Z$  (247) с энергией (270):

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\frac{E_k}{k_B T}} = \frac{e^{-\frac{\hbar \omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}. \quad (271)$$

Свободная энергия  $F$  в этом случае будет определяться выражением

$$F = -k_B T \left[ \left( -\frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right) \right) \right]. \quad (272)$$

Для вычисления средней энергии  $\bar{E}$  воспользуемся формулой Гиббса–Гельмгольца:

$$\bar{E} = F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (273)$$

Подставляя в эту формулу выражение для  $F$ , получим

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}. \quad (274)$$

При высоких температурах, когда  $k_B T \gg \hbar\omega$ ,

$$e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}. \quad (275)$$

Подставляя (275) в (274), получим

$$\bar{E} \approx k_B T, \quad (276)$$

т.е. известное выражение для средней энергии классического осциллятора.

При очень низких температурах  $k_B T \ll \hbar\omega$ ;  $e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \gg 1$  и единицей в знаменателе второго слагаемого в (274) можно пренебречь. Тогда

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}. \quad (277)$$

В этом случае при  $T \rightarrow 0$   $\bar{E} \rightarrow \frac{\hbar\omega}{2}$ , т.е. в этой области температур «работают» законы квантовой механики.

#### 12.4. Уравнение состояния для Ферми- и Бозе-газов

Число частиц  $dN$  в элементе фазового пространства  $d\Gamma = dp_x dp_y dp_z dx \times dy dz$  равно

$$dN = \bar{n} g d\Gamma, \quad (278)$$

где  $\bar{n}$  – функция распределения Ферми- и Бозе-частиц,

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_s}{k_B T}} \pm 1}, \quad (279)$$

$g$  – кратность вырождения ( $g = 2S + 1$ ,  $S$  – спиновое квантовое число), знак (+) относится к Ферми-частицам, а (–) – к Бозе-частицам. Здесь учитывается, что

при данном значении импульса состояние частицы определяется также ее спином. Энергия  $\varepsilon$  частицы здесь квазиклассична и равна

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (280)$$

Интегрируя (278) по  $x, y, z$  и переходя в сферическую систему координат в пространстве импульсов после интегрирования по углам  $\Theta$  и  $\varphi$ , в итоге получим

$$dN_p = \frac{gVp^2 dp}{2\pi^2 \hbar^3 \left( e^{\frac{\varepsilon - \mu_s}{k_B T}} \pm 1 \right)}. \quad (281)$$

Так как  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ , то формулу (281) можно переписать следующим образом:

$$dN_\varepsilon = \frac{gVm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{3}{2}} \pi^2 \hbar^3} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_s}{k_B T}} \pm 1}. \quad (282)$$

Полное число частиц  $N$  определится интегрированием этого выражения:

$$N = \frac{gVm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{3}{2}} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_s}{k_B T}} \pm 1}. \quad (283)$$

В формуле для потенциала  $\Omega$  (242) от суммирования перейдем к интегрированию:

$$\Omega = \mp \frac{gVm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{3}{2}} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln \left( 1 \pm e^{\frac{\mu_s - \varepsilon}{k_B T}} \right) d\varepsilon. \quad (284)$$

После интегрирования получим

$$\Omega = -\frac{2}{3} \frac{gVm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{3}{2}} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_s}{k_B T}} \pm 1}. \quad (285)$$

Найдем полную энергию газа  $E$ :

$$E = \int_0^\infty \varepsilon dN = \frac{gVm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{3}{2}} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_s}{k_B T}} \pm 1}. \quad (286)$$

Сравнивая формулы (285) и (286) и имея в виду, что  $\Omega = -PV$ , получим

$$PV = \frac{2}{3} E. \quad (287)$$

Это, как известно, есть основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.

Статистическая физика, как следует из вышеизложенного, изучает скрытые от «невооруженного» глаза микроскопические механизмы тепловой формы движения материи, переходя от них к макроскопическим термодинамическим законам, характеризующим всю систему в целом (см. зависимости термодинамических потенциалов  $E$ ,  $F$ ,  $G$ ,  $H$  от параметров  $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $S$ ).

Известно, что термодинамическую температуру  $T$  «внешне» можно определить через внутреннюю энергию  $E$  или энтальпию  $H$  как  $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$  или  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ .

Температура в узком смысле определяет здесь интенсивность хаотического движения молекул. Можно, однако, попытаться это сделать «изнутри».

Пусть, например, имеется одноатомный газ, атомы которого могут находиться в двух состояниях: основном (0) и возбужденном (1) (двухуровневая система). Разность энергий между уровнями обозначим как  $\varepsilon$ . Температуру в этом случае можно ввести следующим образом:

$$T = \frac{\varepsilon}{k_B} \left( \ln \frac{N_0}{N_1} \right)^{-1},$$

где  $N_0$ ,  $N_1$  – числа атомов в невозбужденном и возбужденном состояниях. Распределения  $N_0$  и  $N_1$  носят, очевидно, больцмановский характер.

### 13. Теплоемкость твердого тела

Существенной особенностью твердого тела, в противоположность газу и жидкости, является то, что его атомы колеблются около некоторых фиксированных в пространстве положений равновесия. Таким образом, при достаточно малых амплитудах колебаний атомов твердое тело можно рассматривать как механическую систему с большим числом степеней свободы. Из классической механики известно, что для такой системы из  $N$  атомов можно ввести нормальные координаты  $q_i$ , число которых равно числу степеней свободы системы  $3N$ . Функция Гамильтона такой системы в гармоническом приближении имеет вид

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{1}{2m_i} p_i^2 + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 \right), \quad (288)$$

где  $p_i$  – обобщенные импульсы, сопряженные с нормальными координатами  $q_i$ ;  $m_i$  – постоянные коэффициенты, в частности, массы атомов;  $\omega_i$  – частоты нормальных колебаний. Можно сказать, что в гармоническом приближении тепловое движение  $N$  атомов твердого тела может быть представлено как совокупность  $3N$  невзаимодействующих нормальных колебаний или мод.

Из теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы следует, что если функция Гамильтона имеет вид (288), то энергия твердого тела может быть записана как

$$\tilde{E} = \sum_{i=1}^{3N} \left( \left\langle \frac{1}{2m_i} p_i^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 \right\rangle \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{k_B T}{2} + \frac{k_B T}{2} \right) = 3N k_B T. \quad (289)$$

Теплоемкость  $C_V$  одного моля твердого тела при постоянном объеме равна

$$C_V = \frac{\partial \tilde{E}}{\partial T} = 3N_A k_B = 3R = 5,94 \text{ ккал/град} \cdot \text{моль}. \quad (290)$$

Это так называемый закон Дюлонга – Пти.

Однако экспериментальные исследования показали, что теплоемкость при понижении температуры (в области криогенных температур) уменьшается в решительном противоречии с выводами классической статистики (290).

Среднюю энергию грамм-молекулы твердого тела с учетом (274) можно записать:

$$\tilde{E} = 3N_A \bar{E} = 3N_A \left[ \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \right], \quad (291)$$

тогда формула для теплоемкости  $C_V$  будет иметь следующее выражение:

$$C_V = \frac{\partial \tilde{E}}{\partial T} = 3R \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{T_E}{T}\right)}{\left[ \exp\left(\frac{T_E}{T}\right) - 1 \right]^2}, \quad (292)$$

где  $T_E = \frac{\hbar\omega}{k_B}$  – характеристическая температура Эйнштейна.

При высоких температурах, когда  $T > T_E$ , получаем, что  $C_V = 3R$ , а при низких температурах, когда  $T \ll T_E$ ,

$$C_V = 3R \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}}. \quad (293)$$

Из (293) следует, что при  $T \rightarrow 0$  теплоемкость  $C_V$  стремится к нулю по экспоненциальному закону, хотя на опыте убывание  $C_V$  твердых тел происходит не так быстро.

Более строгая квантовая теория теплоемкости твердого тела требует учета всех возможных колебаний его атомов, то есть учета всего спектра нормальных колебаний. Так как твердое тело – система с огромным числом степеней свободы, то распределение частот нормальных колебаний носит квазинепрерывный характер. Энергию твердого тела в этом случае можно представить следующим образом:

$$\tilde{E} = \int_0^{\omega_{\max}} E q(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{2} q(\omega) d\omega + \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega q(\omega) d\omega}{e^{k_B T} - 1}, \quad (294)$$

где  $\omega_{\max}$  – максимальная частота колебаний атомов твердого тела;  $q(\omega)$  – число колебаний на единичном интервале частот. Определение  $q(\omega)$  для кристалла связано с большими трудностями. Экспериментально  $q(\omega)$  может быть получена методами нейтронографии. Для теоретического определения  $q(\omega)$  в случае одноатомного тела П. Дебай в 1912 г. воспользовался моделью однородной изотропной непрерывной упругой среды. Он нашел, что в этом случае

$$q(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3} \omega^2, \quad (295)$$

где  $\frac{1}{v_0^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_e^3} + \frac{2}{v_t^3} \right)$ ,  $v_e$ ,  $v_t$  – скорость продольных и поперечных упругих волн в твердом теле. Максимальную частоту  $\omega_{\max}$  Дебай определил из того условия, что полное число нормальных колебаний равно числу степеней свободы твердого тела:

$$\int_0^{\omega_{\max}} q(\omega) d\omega = 3N. \quad (296)$$

Подставляя (295) в (296), получим, что

$$\omega_{\max} = v_0 \left( \frac{6\pi^2}{\Omega_0} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (297)$$

где  $\Omega_0 = \frac{V}{N}$  – объем, приходящийся на один атом.

С учетом (295) оценим энергию твердого тела (294):

$$\tilde{E} = \tilde{E}_0 + 3RTD\left(\frac{T_D}{T}\right), \quad (298)$$

где  $\tilde{E}_0 = \frac{3V\hbar}{16\pi^2 v_0^3} \omega_D^4$ ;  $D(t) = \int_0^t \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$  – функция Дебая;  $T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$  – температура

Дебая, здесь  $\omega_D \equiv \omega_{\max}$  – частота Дебая.

Если произвести оценку теплоемкости, то для высоких температур получим классическое выражение  $C_V = 3R$ . Для низких температур

$$C_V = \frac{12Nk_B\pi^4 T^3}{5T_D^3}, \quad (299)$$

что весьма удовлетворительно соответствует результатам эксперимента. Формула (299) носит название закона Дебая.

## 14. Фазовые переходы

Описание фазовых переходов представляет собой одну из наиболее сложных проблем теоретической физики. Как указывалось в разд. 10, состояние равновесной системы в термодинамике полностью описывается соответствующим термодинамическим потенциалом, определяемым парой переменных  $S, V$ ;  $S, P$ ;  $V, T$ ;  $P, T$ , где  $S$  – энтропия,  $V$  – объем,  $P$  – давление,  $T$  – температура). Эти переменные можно разделить на два класса: экстенсивные, или пропорциональные полной массе системы, такие как энтропия и объем, и интенсивные, или не зависящие от полной массы системы, такие как температура и давление. Экстенсивные и интенсивные термодинамические величины определяют термодинамические потенциалы как функции сопряженных переменных. Для описания фазовых переходов в твердых телах, например, выбирают пару переменных  $T$  и  $V$ . Если твердое тело находится во внешнем поле (например магнитном) напряженностью  $H$ , то его состояние будет определяться термодинамическим потенциалом – свободной энергией  $F = F(T, V, H)$ . В точке фазового перехода второго рода, (например в ферромагнетике) непрерывными являются

$F$  и ее первые производные: энтропия  $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ , давление  $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$  и намагниченность  $\mathfrak{Z} = -\frac{\partial F}{\partial H}$ . Вторые же производные: теплоемкость  $C_V = T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)$ ,

восприимчивость  $\chi = \frac{-\partial^2 F}{\partial H^2}$  и сжимаемость  $\kappa = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial V^2}$  имеют особенности, т.е.

аномально быстро возрастают при приближении к критической точке. Для ферромагнетика, помещенного во внешнее магнитное поле напряженностью  $H$ , можно записать:

$$\begin{aligned} \mathfrak{Z} &\sim (T_c - T)^\beta, \quad \eta \sim H^{\frac{1}{\delta}}, \quad K(k) \sim k^{-2+s}; \\ \chi &\sim \begin{cases} (T - T_c)^{-\gamma} & T > T_c; \\ (T_c - T)^{-\gamma'} & T < T_c; \end{cases} \quad C_V \sim \begin{cases} (T - T_c)^{-\alpha} & T > T_c; \\ (T_c - T)^{-\alpha'} & T < T_c, \end{cases} \end{aligned} \quad (300)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, s$  – критические показатели, определение которых является задачей теории критических явлений.  $K(k)$  – корреляционная функция в пространстве волнового вектора  $\vec{k}$ .

Первой попыткой теоретически описать переход второго рода было создание теории среднего поля, которую изложим на примере ферромагнетика.

## 14.1. Теория среднего поля

Первые экспериментальные исследования ферромагнетизма были выполнены П. Кюри в 1895 г. Ученым было показано, что восприимчивость  $\chi = \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial H}$  изменяется обратно пропорционально первой степени температуры  $(T - T_c)^{-1}$ , где  $T_c$  – температура упорядочения. Такая зависимость выполняется при температурах выше  $T_c$ . Для объяснения такого поведения  $\chi$  П. Вейс в 1907 г. вводит понятие «молекулярного поля», предполагая, что локальное поле  $\bar{h}$ , действующее на средний магнитный момент атома (потом, в рамках квантовой теории, будет установлено, что этот магнитный момент обусловлен спином электрона на незавершенных оболочках атома) равно суперпозиции внешнего  $\bar{H}$  и внутреннего  $\bar{H}'$  полей.

$$\bar{h} = \bar{H} + \bar{H}'. \quad (301)$$

Причем внутреннее поле  $\bar{H}'$  пропорционально намагниченности  $\tilde{\mathfrak{S}}$ .

$$\bar{h} = \bar{H} + \alpha_1 \tilde{\mathfrak{S}}. \quad (302)$$

Эта формула справедлива для малых значений  $\tilde{\mathfrak{S}}$ . Предположим, что  $\tilde{\mathfrak{S}} = \frac{\alpha_2 \bar{h}}{T}$ , тогда с учетом (302) получим

$$\tilde{\mathfrak{S}} = \frac{\alpha_2 \bar{H}}{T - T_c}, \quad (303)$$

где  $T_c = \alpha_1 \alpha_2$ ,  $\alpha_2 = \frac{n \mu^2}{3k_B}$ ,  $n$  – концентрация,  $\mu$  – магнитный момент.

Из (303) следует, что  $\chi \sim (T - T_c)^{-1}$  (закон Кюри – Вейса).

Таким образом, при температуре  $T$ , стремящейся к  $T_c$ , намагниченность  $\tilde{\mathfrak{S}}$  и восприимчивость  $\chi$  расходятся. Физическая природа  $\alpha_1$  и ее численное значение оставались в то время серьезной проблемой теории среднего поля.

Из вышеприведенных рассуждений следует, что

$$\gamma = 1. \quad (304)$$

Удовлетворительная (хотя и неполная) интерпретация явления ферромагнетизма нашла решение в рамках квантовой теории (В. Гейзенберг, 1928 г.). Механизм внутренней намагниченности в рамках подхода Гейзенберга состоит в обменном взаимодействии спинов электронов соседних атомов. Внутреннее поле  $\bar{H}'$  («молекулярное» поле Вейса) обусловлено суммарным полем магнитных моментов электронов, окружающих данный конкретный ион. Если электронные волновые функции компактно локализованы, то основной вклад в обменную энергию вносят парные взаимодействия соседних ионов. Энергия взаимодействия  $U_{обм}$  имеет в этом случае следующий вид:

$$U_{обм} = -2 \sum_{i>j} \mathfrak{J}_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j, \quad (305)$$

где  $\mathfrak{J}_{ij}$  – обменный интеграл;  $\vec{S}_i \vec{S}_j$  – спины соседних  $i$ -го и  $j$ -го атомов.

Как следует из (305), минимум энергии  $U_{обм}$  соответствует одинаковой ориентации спинов  $\vec{S}_i$  и  $\vec{S}_j$ . Из квантовой теории Гейзенберга, в частности, следует, что критическая температура  $T_c$  может быть определена как

$$T_c = 2\mathfrak{J}rS(S+1)/3k_B, \quad (306)$$

где  $r$  – число ближайших соседей,  $S$  – значение спина.

Для больших значений величин  $\mathfrak{J}$  в выражении для локального поля (302) необходимо учесть слагаемые более высокого порядка

$$\bar{h} = \bar{H} + \alpha_1 \mathfrak{J} - \alpha_3 \mathfrak{J}^2 \mathfrak{J}, \quad (307)$$

где  $\alpha_3$  – постоянная величина.

Для этого случая получим

$$\mathfrak{J} \left( 1 - \frac{T_c}{T} + \frac{\alpha_1 \alpha_3 \mathfrak{J}^2}{T} \right) = \frac{\alpha_1 \bar{H}}{T}. \quad (308)$$

При  $T = T_c$  из (308) следует, что  $\mathfrak{J} \sim H^{\frac{1}{3}}$ , кроме того, для  $T < T_c$   $\chi \sim (T_c - T)^{-1}$ . Для магнитной энергии  $W_m = -\mathfrak{J}\bar{H}$  получаются следующие соотношения:  $W_m \sim (T_c - T)^{-1}$  – для  $T < T_c$  и  $W_m = 0$  – для  $T > T_c$ . Из вышеприведенного формализма, который получил название теории среднего поля, можно определить значения критических индексов:  $\beta = \frac{1}{2}$ ,  $\delta = 3$ ,  $\gamma = \gamma' = 1$ .

Особое внимание здесь следует обратить на то, что в рамках совершенно ясных и простых предположений оказывается возможным определить температуру фазового перехода  $T_c$  через постоянные величины, характеризующие средний магнитный момент и локальное магнитное поле на нем.

## 14.2. Теория Ландау

Анализируя уже созданные теоретические концепции для описания тех или иных физических явлений, можно утверждать, что успех всякой теории зависит от того, какие понятия и категории кладутся в ее основание. В 1937 г. Л.Д. Ландау вводит определенную характеристику  $\rho$  системы, которая своим поведением отслеживает фазовый переход и его критическую точку. Величина  $\rho$ , в частности, связана с намагниченностью в ферромагнетиках, поляризацией в сегнетоэлектриках, плотностью заряда в кристаллах при структурных переходах, плотностью вещества в системах жидкость – пар. Для описания явления сверхпроводимости величина  $\rho$  связывалась с суперпозицией амплитуд состояния  $\psi$  куперовских пар бозонов:

$$\bar{\psi} = \frac{1}{V} \int \psi(\vec{r}) dV. \quad (309)$$

Для описания перехода жидкого гелия в сверхтекучее состояние с этой же целью используется аналогичное выражение:

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{V} \int \varphi(\vec{r}) dV, \quad (310)$$

где  $\varphi(\vec{r})$  – амплитуды состояний бозонов.

Выше точки перехода величину  $\rho$  обозначим  $\rho_0$ . Причем  $\rho_0$  инвариантна относительно совокупности операций симметрии, которая определяет группу  $\Gamma_0$ . Ниже точки перехода параметр  $\rho$  обозначим  $\rho_1$ . В свою очередь  $\rho_1$  инвариантна относительно всех операций группы  $\Gamma_1$ , являющейся подгруппой группы  $\Gamma_0$ .

Разложим  $\delta\rho = \rho_0 - \rho_1$  по базисным функциям  $u$ , описывающим неприводимые представления группы  $\Gamma_0$ :

$$\delta\rho = \sum_n \sum_{i=1} C_i^{(n)} u_i^{(n)}, \quad (311)$$

где  $n$  – номер представления,  $i$  – номер функции в базисе представления. Штрих у суммы означает, что из суммы исключено единичное представление, поскольку оно уже включено как в  $\rho_0$ , так и в  $\rho_1$ . При  $T = T_c$  все  $C_i^{(n)}$  должны обращаться в 0 (так как  $\delta\rho = 0$ ).

Коэффициенты  $C_i^{(n)}$  характеризуют систему, находящуюся в термодинамическом равновесии ниже точки перехода и поэтому их значения можно определить путем минимизации свободной энергии  $F$  (чаще используют ее плотность  $f$ ).

Например, при фазовом переходе II рода эти коэффициенты принимают сколь угодно малые значения, в связи с чем  $f$  может быть разложена в ряд по степеням  $C_i^{(n)}$ .

$$f(P, T, C_i^{(n)}) = f_0(P, T) + \sum_n A^{(n)}(P, T) \sum_i C_i^{(n)} + \dots, \quad (312)$$

где  $f_0(P, T)$  – свободная энергия в неупорядоченной фазе.

Каждый член разложения содержит только такие комбинации величин  $C_i^{(n)}$ , которые инвариантны при всех операциях группы  $\Gamma_0$ . Инвариант линейный по  $C_i^{(n)}$  отсутствует, поскольку исключено единичное представление. Наличие линейного члена привело бы к понижению симметрии группы.

Минимизация  $f$  при  $T = T_c$  должна приводить к условию  $C_i^{(n)} = 0$ . Это возможно только в том случае, если коэффициенты  $A^{(n)}$  – неотрицательные. Оп-

ределим параметр порядка  $\eta_i \equiv C_i^{(n)}$ . Здесь число линейно независимых компонент параметра порядка равно размерности представления, по которому он преобразуется.

Для однокомпонентного параметра порядка  $\eta$  в случае фазового перехода II рода можно в простейшем случае записать:

$$f(P, T, \eta) = f_o(P, T) + a(T - T_c)\eta^2 + q_2\eta^4. \quad (313)$$

Симметрия тела меняется (повышается) тогда, когда  $\eta$  обращается в точности в 0. Если  $\eta \neq 0$ , хотя и очень мал, это означает наличие более низкой симметрии.

Как показали дальнейшие исследования в этой области на языке параметра порядка можно попытаться создать наиболее общий подход к построению соответствующей теории критических явлений.

Подставляя в условие  $\frac{\partial f}{\partial \eta} = 0$  выражение (313), получим

$$2q_2\eta^2 + a(T - T_c) = 0. \quad (314)$$

Откуда следует, что

$$\eta^2 = \frac{a(T_c - T)}{2q_2}. \quad (315)$$

Таким образом,  $\eta \sim (T_c - T)^{\frac{1}{2}}$ .

Пренебрегая слагаемым с  $\eta^4$ , определим энтропию  $S$  и молярную теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$ :

$$S = -\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial f_o}{\partial T} - a\eta^2 = S_o - \frac{a^2(T_c - T)}{2q_2}, \quad (316)$$

$$C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} = T \frac{\partial S_o}{\partial T} + T \frac{a^2 T_c}{2q_2} = C_{p_o} + \frac{a^2 T_c}{2q_2}. \quad (317)$$

Как следует из (316) и (317), энтропия при фазовом переходе остается непрерывной, а теплоемкость испытывает скачок на величину  $\frac{a^2 T_c}{2q_2}$ .

Введение параметра порядка позволило более однозначно определить (и разделить) фазовые переходы. Ранее, по классификации П. Эренфеста (1933 г.), к фазовым переходам I рода относили такие изменения агрегатного состояния вещества, когда в точке перехода  $T_c$  претерпевают разрыв уже первые производные от  $f$ . Фазовый переход II рода здесь характеризуется разрывом вторых производных (см., например, поведение теплоемкости при переходе в сверхпроводящее состояние). Однако, как показывает анализ, не все фазовые переходы подпадают под условия Эренфеста. Введение параметра порядка позволяет дать более универсальную классификацию фазовых переходов: если параметр порядка

при переходе обращается в нуль скачком, то этот переход следует отнести к фазовому переходу I рода. Фазовый переход II рода характеризуется непрерывным обращением в нуль параметра порядка, так как в этом случае существует взаимосвязь между типами симметрии состояния вещества слева и справа от точки  $T_c$ .

Недостатком теории среднего поля, а также теории Ландау, несмотря на их простоту и ясность роли, которую играет параметр порядка, является то, что эти теории не учитывают наиболее существенную особенность поведения системы вблизи критической точки. Дело в том, что при любом фазовом переходе образование новой фазы начинается с появлением зародышей (а это значит, что в объеме с определенным значением параметра порядка, например, с нулевым, появляются участки, где величина  $\eta > 0$ ). Флуктуационная природа зародышей при описании фазового перехода вблизи критической точки должна быть представлена как флуктуации параметра порядка. При приближении температуры к критической точке флуктуации растут, становятся термодинамически устойчивыми образованиями, соединяются в более крупные области и в итоге весь объем переходит в новое состояние, каждая точка которого характеризуется параметром порядка  $\eta > 0$ . Говоря иными словами, при  $T \rightarrow T_c$  возрастающие флуктуации параметра порядка начинают коррелировать между собой (за счет какого-то взаимодействия), приводя к увеличению областей с  $\eta > 0$  и переходу всего объема в другую фазу.

Какие наиболее существенные особенности фазовых переходов надо учесть и положить в основу новой флуктуационной теории? В первую очередь необходимо иметь в виду одинаковость критических индексов (300) для всех фазовых переходов и, как следствие, тот факт, что микроскопические детали поведения системы никакой роли в критических явлениях не играют. Это наводит на мысль о действии фундаментальных законов симметрии, которые каким-то образом необходимо сформулировать или просто угадать (яркие примеры «угадывания» в большом количестве имеются в квантовой физике: постулаты Бора, принцип Паули, уравнение Шредингера, гипотеза Уленбека и Гаудсмита о наличии спина электрона и др.). Действительно, многие фундаментальные характеристики, например: квантовые числа, правила отбора, кратность вырождения, связаны со свойствами симметрии изучаемых физических объектов. Если это атом, то мы «работаем» с гамильтонианом  $H = H_0 + H_1$ , где  $H_0$  – инвариантен при вращениях с центром в ядре атома, а  $H_1$  – малое возмущение, которое может быть обусловлено внешним магнитным, электрическим или электромагнитным полем, внешним давлением и др. причинами). Возмущение  $H_1$  неинвариантно при вращениях, однако может быть хорошо разложено по представлениям группы вращений.

Если система обладает какой-то симметрией, то применение к ней соответствующих преобразований (например, подробно рассматриваемые ниже элементы симметрии: трансляции, повороты, отражения и др., приводящие к самосовмещению того же кристалла) позволяет извлечь уникальную информацию о

свойствах системы. Наиболее яркий пример такого описания можно найти в разд. 5 «Операторы квантовой механики», где операция симметрии – поворот на угол  $2\pi$ , совмещающая систему саму с собой, применяется к собственной функции оператора проекции момента импульса. В результате этого получается фундаментальный закон микромира о квантовании самой проекции момента импульса и появляется магнитное квантовое число  $m$ .

Было бы неплохо ввести такую группу симметрии, действие элементов которой на некоторую функцию, описывающую фазовый переход, привело бы к определению критических индексов (300) аналогично приведенному выше примеру с получением квантового числа  $m$ . При этом система должна оставаться инвариантной и описываться в критической точке  $T = T_c$  гамильтонианом  $H_0$ , а при  $T \neq T_c$  будет учитываться неинвариантное возмущение  $H_1$ . Кроме того, в рамках определенных преобразований симметрии свойства системы вблизи критической точки  $T_c$  должны быть связаны с ее свойствами вдали от точки перехода, когда флуктуации параметра порядка малы и хорошо описываются известными методами. И теперь самым существенным моментом в построении физико-математического формализма, описывающего фазовый переход, является определение меры «близости» или «удаленности» системы по отношению к критической точке. Для этого рассмотрим самую характерную особенность протекания фазового перехода – возрастание флуктуаций параметра порядка и их корреляцию при  $T \rightarrow T_c$ , о чем говорилось в разделе, посвященном теории Ландау.

Для определенности в качестве параметра порядка  $\vec{\eta}$  возьмем локальную намагниченность ферромагнетика

$$\vec{\eta} = \frac{\vec{\mathfrak{S}}}{\mathfrak{S}_m} = \frac{\overline{\Delta M}}{\mathfrak{S}_m \Delta V}, \quad (318)$$

где  $\overline{\Delta M}$  – магнитный момент локального объема  $\Delta V$ ,  $\mathfrak{S}_m$  – намагниченность при полном упорядочении.

Корреляционную функцию  $K(\vec{r})$ , характеризующую взаимное соответствие намагниченностей в различных точках  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$  объема материала введем по определению

$$K(\vec{r}) = \langle \overline{\Delta \eta}(\vec{r}_1) \overline{\Delta \eta}(\vec{r}_2) \rangle, \quad (319)$$

где  $\overline{\Delta \eta} = \vec{\eta} - \langle \vec{\eta} \rangle$ ,

$$\langle \overline{\Delta \eta}(\vec{r}_1) \overline{\Delta \eta}(\vec{r}_2) \rangle = C \int \overline{\Delta \eta}(\vec{r}_1) \overline{\Delta \eta}(\vec{r}_2) e^{-\frac{\Delta H(\vec{X})}{k_B T}} d^d X, \quad (320)$$

$C$  – нормировочный множитель,  $H(\vec{X})$  – гамильтониан системы, зависящий от совокупности переменных  $X$  (их конкретный вид будет приведен ниже),  $d$  – размерность.

Формула (320) отражает корреляционную связь между флуктуациями параметра порядка  $\overline{\Delta \eta}$  в различных точках пространства, разделенных расстоянием

$\vec{r}$  ( $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ ). Возрастание  $K(\vec{r})$  означает переход системы в упорядоченное (ферромагнитное) состояние, когда все магнитные моменты атомов ориентированы в одном направлении. Гамильтониан системы может быть выражен через плотность  $f$  в известной форме Гинзбурга –Ландау:

$$f = f_0 + a_1 \Delta T \vec{\eta}^2 + q_2 \vec{\eta}^4 + q_3 (\vec{\nabla} \vec{\eta})^2 - R \eta, \quad (321)$$

где  $R$  – внешнее поле, сопряженное с параметром порядка  $\vec{\eta}$ ,  $\Delta T = T_c - T$ . Слагаемые в (321) имеют следующий явный вид:

$$\vec{\eta}^2 = \sum_{i=1}^n (\eta_i(\vec{r}))^2; \quad (\vec{\nabla} \vec{\eta})^2 = \sum_{j=1}^d \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial \eta_j}{\partial x_i} \right)^2, \quad (322)$$

где  $n$  – число компонент параметра порядка.

Рассмотрим симметричную фазу в отсутствие поля  $R$  и ограничимся членами второго порядка ( $R = 0$ ,  $q_2 = 0$ ). В этом случае  $\langle \vec{\eta} \rangle = 0$  и  $\overline{\Delta \eta}(\vec{r}) = \vec{\eta}(\vec{r})$ . Изменение гамильтониана теперь запишется следующим образом:

$$\Delta H = \int \left[ a_1 \Delta T (\overline{\Delta \eta})^2 + q_3 (\vec{\nabla} \vec{\eta})^2 \right] dV. \quad (323)$$

Переведем корреляционную функцию  $K(\vec{r})$  в пространство волнового вектора  $\vec{k}$ :

$$K(\vec{k}) = \int \langle \overline{\Delta \eta}(\vec{r}_1) \overline{\Delta \eta}(\vec{r}_1) \rangle e^{-i\vec{k}\vec{r}} dV, \quad (324)$$

для чего разложим  $\overline{\Delta \eta}$  в ряд Фурье:

$$\overline{\Delta \eta}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \overline{\Delta \eta}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (325)$$

где  $\overline{\Delta \eta}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$  – мода с длиной волны  $\lambda$ ,

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}. \quad (326)$$

Проводя соответствующие преобразования, в конечном итоге получим

$$K(\vec{k}) = \left\langle \left| \overline{\Delta \eta}(\vec{k}) \right|^2 \right\rangle, \quad (327)$$

где

$$\left\langle \left| \overline{\Delta \eta}(\vec{k}) \right|^2 \right\rangle \sim \frac{1}{q_3 k^2 + a_1 \Delta T}. \quad (328)$$

Когда температура приближается к критической точке  $T_c$  ( $\Delta T \rightarrow 0$ ), возрастание корреляционной функции  $K(\vec{k})$  обусловлено корреляцией длинноволновых флуктуаций с  $k \rightarrow 0$  (длина волны  $\lambda \rightarrow \infty$ ). Это является существенным указанием на то, что вблизи критической точки соответствующий гамильтониан, описывающий систему, можно заменить «сглаженным», в котором оставлены только малые  $k$ . Необходимость упрощения гамильтониана  $H(p, q)$  связана, в пер-

вую очередь, с тем, что определение статистического интеграла (240) в общем случае не представляется возможным. Кроме того, проблема учета критических флуктуаций вообще выводит статистическую задачу (239), (219)–(225) из разряда решаемых. Величину  $H(p, q)$  можно заменить эффективным гамильтонианом  $H_0$ , сохраняющим основные качественные свойства  $H(p, q)$ , определяющие поведение системы вблизи критической точки. К этим основным свойствам системы относят ее размерность, число компонент параметра порядка, симметрию системы и зависимость межатомных сил взаимодействия от геометрии системы. Следует отметить, что упрощение функции  $H(p, q)$  в целях возможности описания системы не представляет собой ничего из ряда вон выходящего, так как при описании любого явления в физике мы всегда прибегаем к построению модели – упрощенному образу этого явления («скелету» явления), который и заменяет само явление в исследованиях. Самым существенным здесь является то, что адекватная модель должна обладать не обязательно всеми, но наиболее существенными свойствами самого явления.

Так как

$$K(\vec{r}) \sim \int K(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3k, \quad (329)$$

то

$$K(\vec{r}) \sim \frac{e^{-\frac{r}{\xi}}}{r}, \quad (330)$$

где

$$\xi = \left( \frac{q_3}{a_1 \Delta T} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (331)$$

Величина  $\xi$  называется корреляционной длиной, она характеризует размер области, где флуктуации параметра порядка скоррелированы между собой. Это, очевидно, области новой фазы. При построении теории критических явлений следует учесть также тот факт, что для конечного числа частиц гамильтониан системы является гладкой функцией и особенностей в поведении физических характеристик системы (теплоемкости и др.) ожидать не следует. Это указывает на то, что в рассмотрение следует вовлекать все большее количество атомов ( $L^d \rightarrow \infty$ , где  $L$  – линейные размеры системы, определяемые, например, числом постоянных решетки  $a$  на длине  $L$ ).

## 15. Основные идеи современной теории критических явлений

Из (330)–(331) следует, что величиной, отслеживающей «расстояние» до критической точки, может быть корреляционная длина, растущая при  $T \rightarrow T_c$ . Это единственный физически ясный и количественно определяемый параметр, который можно положить в основу теории. Корреляционная длина  $\xi$ , характери-

зую области скоррелированных флуктуаций параметра порядка (это, например, области ферромагнетика с одинаково ориентированными магнитными моментами атомов), кроме того, при  $T \rightarrow T_c$  «осуществляет» вовлечение в рассмотрение все большее количество атомов системы ( $L^d \rightarrow \infty$ ).

Современная теория критических явлений базируется на двух положениях (гипотезах). Первое положение, получившее название гипотезы подобия, состоит в утверждении, что сингулярное поведение физических характеристик  $\eta$ ,  $\chi$ ,  $C_V$ ,  $K(k)$  при  $T \rightarrow T_c$  (см. формулы (300)) – есть следствие расходимости корреляционной длины (331). В самом общем случае флуктуации параметра порядка  $\Delta\eta$  (325) распределены по сложному статистическому закону. При этом величина  $\xi$  будет определяться следующей формулой:

$$\xi = \begin{cases} (T_c - T)^{-\nu}; \\ (T - T_c)^{-\nu'}. \end{cases} \quad (332)$$

Если принять, что это распределение подчиняется закону Гаусса, то на  $\xi$  можно построить следующие закономерности в поведении вышеназванных характеристик.

Для  $T > T_c$ :

$$K(\vec{k}) = \frac{\frac{q_3}{2} \xi^2}{(1 + \vec{k}^2 \xi^2)}; \quad (333)$$

$$\chi = \frac{q_3}{2} \xi^2; \quad (334)$$

$$C_V = C_0 \xi^{4-d} + \Delta(\Delta T, \xi, \vec{k}). \quad (335)$$

Для  $T < T_c$ :

$$K_1(\vec{k}) = \frac{\frac{q_3}{4} \xi^2}{\left(1 + \vec{k}^2 \frac{\xi^2}{2}\right)}; \quad (336)$$

$$\chi = \frac{q_3}{4} \xi^2; \quad (337)$$

$$C_V = C'_0 \xi^{4-d} + \Delta(\Delta T, \xi, \vec{k}), \quad (338)$$

где  $\Delta(\Delta T, \xi, \vec{k})$  – менее существенные слагаемые, зависимость которых от температуры и других факторов более слабая. Причем для гауссова приближения  $\nu = \nu' = 0,5$ .

В случае ферромагнетика, например, корреляционная длина определяется по формуле

$$\xi = d_s \left[ \frac{T_c}{G(T_c - T)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (339)$$

где  $d_s$  – среднее расстояние между соседними атомами.

Вторая гипотеза, лежащая в основе теории критических явлений, заключается в предположении о существовании определенной группы симметрии (ренормализационной группы), переводящей гамильтониан системы из произвольной точки в критическую, где он становится инвариантным. В результате таких преобразований должны быть получены критические индексы  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, s$ .

Более конкретно ренормализационную группу можно представить как некоторое преобразование плотности вероятности  $w$  распределения флуктуаций параметра порядка, ведущее при определенных условиях систему к точке  $T_c$ . Причем сама плотность вероятности  $w$  определяется гамильтонианом

$H(\vec{\eta}) : w \sim e^{-\frac{H(\vec{\eta})}{k_B T}}$ . Процесс ренормгрупповых преобразований ведет систему по определенной траектории в некотором абстрактном пространстве ( $w \rightarrow w' \rightarrow w'' \rightarrow w''' \rightarrow \dots w_0$ , или, что то же самое:  $H \rightarrow H' \rightarrow H'' \rightarrow \dots H_0$ ). При таком движении к  $T_c$  в гамильтониане  $H(\vec{\eta})$  все более существенную роль согласно (331) должны играть моды  $\Delta \eta(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$  с  $k \rightarrow 0$  или длинноволновые флуктуации. Процесс заканчивается в так называемой неподвижной точке с инвариантным гамильтонианом  $H_0$ .

В качестве конкретного объекта для иллюстрации действия метода ренормгруппы возьмем опять фазовый переход в ферромагнитной системе. Блочная модель ферромагнетика описывается функцией Гамильтона в форме Гинзбурга–Ландау (321):

$$H(\vec{\eta}) = b^d k_B T \sum_{\vec{r}} \left[ q_1 \vec{\eta}_{\vec{r}}^2 + q_2 \vec{\eta}_{\vec{r}}^4 + \frac{q_3}{2b^2} \sum_{\vec{r}'} (\vec{\eta}_{\vec{r}} - \vec{\eta}_{\vec{r}+\vec{r}'})^2 \right], \quad (340)$$

где  $\vec{\eta}_{\vec{r}}$  – намагниченность блока, определяемая по формуле

$$\vec{\eta}_{\vec{r}} = \sum_{\vec{\ell}} \frac{\vec{\eta}_{\vec{\ell}}}{b^d}, \quad (341)$$

$\vec{\eta}_{\vec{\ell}}$  – намагниченность ячейки,  $b^d$  – число ячеек в блоке,  $\vec{\ell}$  – радиус-вектор центра ячейки,  $\vec{r}$  – радиус-вектор центра блока.

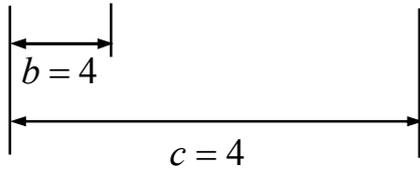
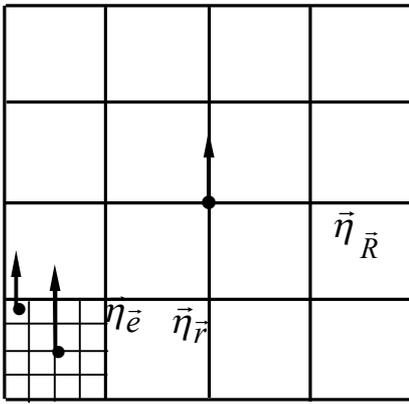


Рис. 14

На рис. 14 представлен двумерный фрагмент блочной конструкции ферромагнетика для конкретных значений  $b = 4$  и  $c = 4$ . Векторами показана намагниченность ячейки в точке с радиусом-вектором  $\vec{\ell}$ , намагниченность блока в точке с радиусом-вектором  $\vec{r}$  и намагниченность суперблока в точке  $\vec{R}$ . Намагниченности  $\vec{\eta}_r$  и  $\vec{\eta}_{\vec{R}}$  являются усредненными. Сначала рассматривается ячеистая структура вещества и вводится ячеистый гамильтониан с взаимодействием между собой магнитных моментов ячеек. Затем из ячеек строим блочную структуру (один блок состоит из  $b^d$  ячеек), состоящую из  $c^d$  блоков.

Процедура конструирования блочного гамильтониана такова, что формируя из  $b^d$  ячеек первичный блок, а впоследствии образуя из  $c^d$  таких блоков суперблок, мы могли бы получить аналогичный результат, формируя из  $(bc)^d$  ячеек тот же самый суперблок.

Процедура получения суперблока из  $c^d$  блоков называется преобразованием Каданова и обозначается  $K_c$ . Как следует из предыдущего замечания,  $K_c K_{c'} = K_{cc'}$ . Это преобразование является основным элементом ренормализационной группы. Гамильтониан (340) характеризует плотности вероятностей

распределения для  $\left(\frac{L}{b}\right)^d$  случайных величин  $\vec{\eta}$ . Эти плотности могут быть полностью охарактеризованы тремя величинами  $q_1, q_2, q_3$ , которые в свою очередь можно представить проекциями вектора  $\vec{q}$  в некотором абстрактном (параметрическом) пространстве. Произвольная плотность распределения

$w \sim e^{-\frac{H(\vec{\eta})}{k_B T}}$  определяется теперь точкой этого пространства. Следует отметить, что размерность параметрического пространства может быть больше трех в зависимости от вида гамильтониана, описывающего систему (мы рассматриваем простейший случай).

Действие ренормализационной группы  $R_c$  переводит систему из состояния, описываемого плотностью распределения  $w \sim e^{-\frac{H(\vec{\eta})}{k_B T}}$ , в состояние, описываемое плотностью  $w' \sim e^{-\frac{H'(\vec{\eta})}{k_B T}}$ , что аналогично переходу системы из точки  $\vec{q}$  в точку  $\vec{q}'$  параметрического пространства.

$$\vec{q}' = R_c \vec{q}. \quad (342)$$

Это действие состоит из двух этапов:

- преобразование Каданова, понижающее пространственное разрешение переменных  $\vec{\eta}$  до величины  $bc$ ;
- преобразование величин  $\vec{\eta}_{\vec{r}}$ :

$$\vec{\eta}_{\vec{r}} = c^p \vec{\eta}_{\vec{r}'}, \quad (343)$$

где  $\vec{r}' = \frac{\vec{r}}{c}$ ,  $p$  – некоторая величина, не зависящая от  $c$ .

Этот элемент ренормгруппы приводит к сжатию системы, уменьшая ее размер в  $c$  раз. При этом длина ребра суперблока  $bc$  становится опять равной  $b$ .

При масштабных преобразованиях пространственный интервал  $\Delta\vec{r}$  переходит в  $\Delta\vec{r}'$ , а волновой вектор  $\vec{k}$  переходит в  $\vec{k}'$ . Причем  $\Delta\vec{r}' = \frac{\Delta\vec{r}}{c}$ , а  $\vec{k}' = c\vec{k}$ .

Отсюда следует, что  $\Delta\vec{r} \cdot \vec{k} = const$ , т.е. объем ячейки в «фазовом» пространстве при таких преобразованиях остается постоянным.

Таким образом, действие элементов ренормализационной группы  $R_c$  представляет собой процедуру крупнозернистого разбиения (укрупнение блоков как вовлечение в рассмотрение все большего количества атомов с усреднением физических характеристик по объему растущего блока) и изменение масштаба, «совмещающее» систему саму с собой. Следует отметить одну существенную особенность указанных преобразований: среднее преобразованных физических величин (в нашем случае это среднее от преобразованных в новом блоке намагниченностей) по преобразованной плотности вероятности распределения совпадает со средним значением исходной величины, полученным по исходной плотности распределения.

Ренормализационная группа связана с физикой критических явлений предположением, что критическая точка  $\vec{q}(T_c)$  лежит на критической поверхности неподвижной точки  $\vec{q}_0$ . Точка  $\vec{q}_0$  параметрического пространства, переходящая в самое себя при преобразовании  $R_c$ , называется неподвижной:  $R_c \vec{q}_0 = \vec{q}_0$ . В этой точке система описывается симметричным гамильтонианом  $H_0$ . Критическую поверхность неподвижной точки  $\vec{q}_0$  определим как подпространство, все точки которого определяются из условия  $\lim_{c \rightarrow \infty} R_c \vec{q} = \vec{q}_0$ . Действие ренормгруппы смещает любую точку на критической поверхности к  $\vec{q}_0$ . Если точка  $\vec{q}$  не лежит на критической поверхности ( $T \neq T_c$ ), то действие группы  $R_c$  приближает ее к  $\vec{q}_0$ , а затем при  $c \rightarrow \infty$  уводит от неподвижной точки  $\vec{q}_0$ . В параметрическом пространстве действие ренормгруппы, смещающее произвольную точку на малое расстояние  $\delta\vec{q}$ , можно представить линейным оператором–матрицей:

$\hat{R}_c = \left( \frac{\partial q'_i}{\partial q_j} \right)_{\vec{q}=\vec{q}_0}$ . Как и в квантовой механике, собственные функции и собствен-

ные значения оператора  $\hat{R}_c$  играют фундаментальную роль, причем собственные значения как раз и определяют критические индексы (300).

Рассмотрим поведение корреляционной функции  $K(\vec{k}, \vec{q}(T))$  при приближении к точке фазового перехода  $T_c$  в ферромагнетике. Корреляционная функция  $K(\vec{k}, \vec{q}(T))$  – экспериментально определяемая величина, так как сечение рассеяния  $\Sigma$  нейтронов на ферромагнитном кристалле пропорционально  $K(\vec{k})$ :

$$\Sigma \sim VK(\vec{k}, \vec{q}(T)), \quad (344)$$

где  $V$  – объем образца,  $\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}''$ ,  $\vec{k}'$ ,  $\vec{k}''$  – волновые векторы нейтрона до и после рассеяния.

Зарядовая нейтральность нейтрона позволяет отследить тонкие эффекты взаимодействия магнитных моментов нейтрона и атома в узле решетки и, в связи с этим для опробования теории имеется достоверный эмпирический материал.

Проведем ренормгрупповое преобразование входящих в корреляционную функцию переменных:

$$K(\vec{k}, \vec{q}(T)) = c^{2p+d} K(c\vec{k}, R_c q(T)) = c^{2p+d} K \left( c\vec{k}, \vec{q}_0 \pm \left( \frac{c}{\xi} \right)^{\frac{1}{\nu}} \vec{e}_1 \right), \quad (345)$$

где  $(\pm)$  соответствует знаку  $(T - T_c)$ ,  $\vec{e}_1$  – собственный вектор оператора  $\hat{R}_c$ .

Выражение (345) справедливо для любых  $c$  и поэтому положим  $c = \xi$  (так как при  $c \rightarrow \infty$ ,  $\xi \rightarrow \infty$ ). Тогда

$$K(\vec{k}, \vec{q}(T)) = \xi^{2p+d} K(\xi\vec{k}, \vec{q}_0 \pm \vec{e}_1) \approx \xi^{2p+d} g(\xi\vec{k}), \quad (346)$$

где  $g(\xi\vec{k})$  – некоторая функция.

При  $T = T_c$ , когда корреляционная длина равна бесконечности, для  $\vec{k} \neq 0$  получим

$$K(\vec{k}, \vec{q}(T_c)) \sim k^{-(2p+d)}. \quad (347)$$

При получении (347) мы положили  $c = \frac{1}{k}$ . Сравнивая с (300)  $2 - s = 2p + d$ ,

получим

$$p = \frac{1}{2}(2 - s - d). \quad (348)$$

Для достаточно малых  $|T - T_c|$  и при  $\vec{k} = 0$  можно записать:

$$K(\vec{0}, \vec{q}(T)) \sim \xi^{2-s} K(\vec{0}, \vec{q}_0 \pm \vec{e}_1) \sim |T - T_c|^{-\nu(2-s)}. \quad (349)$$

Исходя из соотношения  $\frac{\chi}{T} = K(0)$  (где  $\chi$  – восприимчивость), можно записать

$$\gamma = \nu(2 - s). \quad (350)$$

Соотношение (350) отражает так называемый закон подобия.

Для оценки критических индексов в конкретной ситуации необходимо, в первую очередь, рассмотреть представление ренормгруппы, т.е. гомоморфное отображение элементов группы на группу линейных операторов. Однако по своей сложности эта процедура выходит за рамки данной книги.

Из более детального анализа следует, что метод ренормгруппы, как и теория Ландау, не позволяет в рамках единого уравнения пройти критическую точку, а поведение системы приходится анализировать отдельно как слева, так и справа от точки фазового перехода. Кроме того, в рамках этого подхода не находят также теоретической оценки критическая температура  $T_c$ . При ренормгрупповом анализе трудно получить традиционные термодинамические характеристики вещества и их функциональную связь между собой.

Ведущий специалист в этой области теоретической физики проф. Ш. Ма пишет: *«Несмотря на успехи, достигнутые в рамках ренормгруппового подхода к теории критических явлений, ему недостает прочной математической основы. Целый ряд вычислений по-прежнему носит пробный характер и многое еще остается непонятным. Этот подход создан на основе установленных фактов и правдоподобных гипотез, истинность которых еще предстоит доказать. Абстрактные идеи, лежащие в основе РГ-подхода, весьма просты, однако конкретно реализовать их и явным образом убедиться в их справедливости оказывается очень сложно»*. Кроме того, прецизионные измерения критических индексов, проведенные в последние годы для различных фазовых переходов, показали их устойчивую неодинаковость. Это определенно указывает на то, что в основу будущей теории должны быть положены не только преобразования ренормализационной группы, но и какие-то дополнительные идеи.

## Часть II

### ВЕЩЕСТВО КАК МИР

### ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ АТОМОВ

#### 1. Математическое отступление

В настоящем курсе физики предлагаются основные понятия теории групп, векторного и тензорного анализа, без чего практически невозможно построение современной теории конденсированного состояния.

#### Элементы теории групп. Векторы. Тензоры

Под группой понимается множество  $A$  элементов произвольной природы  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_i, \dots, a_j, \dots, a_k, \dots$ , на котором определена бинарная операция «умножение»  $\otimes$ , такая, что выполняются следующие условия:

1. В результате «умножения» двух произвольных элементов множества  $a_i$  и  $a_j$  получается элемент  $a_k$ , принадлежащий этому же множеству

$$a_i \otimes a_j = a_k. \quad (1)$$

2. На множестве элементов  $A$  существует так называемый единичный элемент (примем условно, что он соответствует  $a_1$ ), такой, что произведение любого элемента из множества, например  $a_i$  на  $a_1$ , дает тот же элемент

$$a_i \otimes a_1 = a_i. \quad (2)$$

3. Для произвольного элемента из множества  $A$ , например  $a_i$ , существует обратный ему элемент  $a_i^{-1}$ , определенный таким образом, что произведение  $a_i$  на  $a_i^{-1}$  дает единичный элемент  $a_1$ .

$$a_i \otimes a_i^{-1} = a_1. \quad (3)$$

4. Для произвольных трех элементов множества  $A$   $a_i, a_j, a_k$  выполняется ассоциативный закон умножения

$$(a_i \otimes a_j) \otimes a_k = a_i \otimes (a_j \otimes a_k). \quad (4)$$

#### Примеры групп

1. Множество всех действительных чисел с операцией алгебраического сложения в качестве бинарной операции. Единичным элементом в этом случае является нуль. Числа с отрицательным знаком являются обратными для тех же чисел с положительным знаком.

2. Множество квадратных невырожденных матриц размерностью  $n \times n$  с операцией умножения в качестве бинарной операции.

3. Множество векторов  $n$ -мерного пространства с операцией сложения в качестве бинарной операции и нуля как единичного элемента.

4. Множество перестановок или так называемая симметрическая группа  $S_n$ .

5. Повороты вокруг совокупности осей, проходящих через фиксированную точку.

6. Совокупности элементов симметрии кристаллов. Кроме трансляционной симметрии, характеризующей решетку Браве (подробнее об этом см. ниже), кристалл должен обладать симметрией по отношению к поворотам. В связи с этим вводится понятие оси симметрии  $n$ -го порядка, вращение вокруг которой на угол  $\frac{2\pi}{n}$  приводит к самосовмещению кристалла. Можно показать, что в природе число таких осей весьма ограничено: это оси 2-, 3-, 4- и 6-го порядков.

Рассмотрим другие типы симметрии по отношению к поворотам и отражениям. Каждый тип симметрии есть совокупность осей и плоскостей симметрии. Это значит, что при определенных перемещениях (повороты на некоторые углы вокруг осей, имеющих общую точку пересечения и отражения в плоскостях, содержащих эту точку) тела, имеющие конечные размеры, самосовмещаются (так называемые точечные группы). Кроме поворотов и зеркальных поворотов к элементам симметрии относится также винтовая ось. Говорят, что решетка обладает винтовой осью  $n$ -го порядка, если при повороте вокруг этой оси на угол  $\frac{2\pi}{n}$  и одновременном смещении вдоль нее на некоторое расстояние она самосовмещается. В качестве элементов симметрии можно также указать плоскости зеркального скольжения, которые характеризуют случай самосовмещения решетки при отражениях в некоторой плоскости с одновременным перемещением на определенное расстояние в этой плоскости. Существуют также простые (не зеркальные) плоскости скольжения. Все элементы симметрии какой-то определенной кристаллической решетки (это не что иное, как различные комбинации рассмотренных выше действий, приводящих к самосовмещению решетки) образуют ее пространственную группу. Совокупность простых и зеркальных поворотов, переводящих произвольный вектор векторной группы  $F$  в какой-либо вектор этой же группы, представляет собой некоторую точечную группу  $f$ , которая называется группой симметрии векторной группы  $F$ . Говорят, что две векторные группы  $F_1$  и  $F_2$  принадлежат к одной и той же сингонии, если они имеют одну и ту же группу симметрии  $f$ .

Среди элементов группы закон коммутативности может не выполняться, т.е.  $a_i \otimes a_j \neq a_j \otimes a_i$ . Если  $a_i \otimes a_j = a_j \otimes a_i$ , то группа называется абелевой. Число элементов группы  $N$  называется ее порядком. Если в группе  $A$  оказывается возможным выделить некоторую совокупность элементов  $A_n$ , которая также удовлетворяет свойствам группы (1)–(4), то  $A_n$  называется подгруппой группы  $A$ . Число элементов подгруппы или ее порядок  $n$  не может быть произвольным.

Согласно теореме Лагранжа он всегда является делителем порядка всей группы. Порядок группы может быть как конечным, так и бесконечным.

Взаимодействуя друг с другом по закону бинарной операции члены группы формируют в конечном итоге всю замкнувшуюся на себя совокупность элементов. Однако взаимодействовать друг с другом могут не только отдельные члены группы. Так, например, взаимодействие подгруппы  $A_n$  с некоторым элементом группы  $a_j$ , не входящим в  $A_n$ , приводит к образованию смежных классов. Порожденные, например, элементом  $a_j$  смежные классы могут быть как правыми ( $A_n \otimes a_j$ ), так и левыми ( $a_j \otimes A_n$ ). Элемент группы  $a_i$  называется сопряженным элементу  $a_j$ , если они оба удовлетворяют следующему соотношению:

$$a_i = a_k \otimes a_j \otimes_k^{-1}. \quad (5)$$

Элемент  $a_k$  также принадлежит группе  $A$ . Если элемент группы  $a_i$  сопряжен элементу  $a_j$ , а элемент  $a_j$  сопряжен элементу  $a_k$ , то  $a_i$  сопряжен  $a_k$ . На этом основании оказывается возможным разбиение группы на классы сопряженных элементов. Единица группы составляет свой особый класс. Следует отметить, что сопряженный класс, если в нем не содержится единица, не является подгруппой.

Рассмотрим понятия изо- и гомоморфизма. Если оказывается возможным установить однозначное соответствие между парами элементов разных групп  $A$  и  $B$   $a_i, a_j$  и  $b_k, b_s$ , такое, что  $a_i$  соответствует  $b_k$ , а  $a_j$  соответствует  $b_s$ , то эти группы называются изоморфными, если  $a_i \otimes a_j$  взаимно однозначно соответствует  $b_k \otimes b_s$ :

$$\begin{array}{ccccccc} a_1, & a_2, & \dots, & a_i, & \dots, & a_j, & \dots \\ & & & \downarrow \uparrow & & \downarrow \uparrow & \\ & & & & & & a_i \otimes a_j \xrightarrow{\rightarrow} b_k \otimes b_s \\ & & & & & & \\ b_1, & b_2, & \dots, & b_k, & \dots, & b_s, & \dots \end{array}$$

По своей внутренней структуре изоморфные группы в принципе одинаковы, так как любая теорема или закономерность, характерная для одной группы, будет распространяться и на другую, изоморфную ей. Гомоморфизм связан с односторонним соответствием элементов групп, т.е. какому-то элементу группы  $A$ , например  $a_i$ , соответствует элемент группы  $B$ , например  $b_k$  (а также  $a_j \rightarrow b_s$ ), хотя обратное соответствие элемента  $b_k$  элементу  $a_i$  отсутствует (то же и для элементов  $a_j, b_s$ ). При этом соотношение произведений имеет односторонний характер:  $a_i \otimes a_j \rightarrow b_k \otimes b_s$ .

$$\begin{array}{ccccccc} a_1, & a_2, & \dots, & a_i, & \dots, & a_j, & \dots \\ & & & \downarrow & & \downarrow & \\ & & & & & & a_i \otimes a_j \rightarrow b_k \otimes b_s \\ & & & & & & \\ b_1, & b_2, & \dots, & b_k, & \dots, & b_s, & \dots \end{array}$$

Определим важный для статистической физики кристаллов класс точечных групп. Вполне очевидно, что все преобразования симметрии не должны приво-

дуть к перемещению тела в пространстве. Следовательно, при таких преобразованиях хотя бы одна точка тела должна быть неподвижной. В этом случае все оси и плоскости симметрии будут пересекаться в этой точке. Группы симметрии, которые удовлетворяют вышеприведенным рассуждениям, называются точечными.

Как уже отмечалось выше, трансляционная симметрия кристалла определяется его решеткой Браве. Для формирования же полной группы кристалла необходимо добавить элементы симметрии, связанные с поворотами и отражениями.

Так как любой элемент симметрии предполагает определенное действие на рассматриваемый объект, то вполне очевидно, что каждый такой элемент должен быть представлен оператором. То есть теорию представлений можно построить, ставя в соответствие каждому элементу группы некоторый оператор  $\hat{B}$ , матрицу которого можно представить как  $B_{ij}$ . Используя известный из квантовой механики формализм, запишем

$$B_{ij} = \int \varphi_i^* \hat{B} \varphi_j dq, \quad (6)$$

где  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_j, \dots$  – набор ортонормированных функций, являющихся частью семейства функций и получающихся в результате действия всех элементов группы на некоторую однозначную функцию  $\varphi_1$ .

Таким образом, набор матриц, каждая из которых соответствует определенному элементу группы, называется представлением этой группы размерностью  $s$ , причем

$$\hat{B}(a_1)\hat{B}(a_2) = \hat{B}(a_1 \otimes a_2). \quad (7)$$

Если новое представление можно получить из старого путем линейного преобразования  $C$  функций из базиса  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_s$ , то все такие представления будут эквивалентными:

$$B_c(a) = CB(a)C^{-1}, \quad (8)$$

где  $C$  – линейный оператор.

Рассмотрим теперь как на группе вращений трехмерного евклидова пространства можно построить векторное и тензорное исчисление. Пусть две системы координат  $(x, y, z)$  и  $(x', y', z')$  имеют общий центр и одна из них  $(x', y', z')$  повернута относительно другой  $(x, y, z)$  на угол  $\alpha$ . Обозначим  $x = x^1, y = x^2, z = x^3, x' = x'^1, y' = x'^2, z' = x'^3$  (во избежание недоразумений дополнительно подчеркнем, что в данном разделе верхний показатель у  $x, y, z$  и других обозначений  $(T, \Phi, \dots)$  не степень, а индекс, характеризующий координату). Используя элементарные геометрические преобразования, можно получить соотношения между штрихованными и нештрихованными координатами систем:

$$\begin{aligned}
x^{1'} &= \cos \alpha \cdot x^1 + \sin \alpha \cdot x^2 + 0 \cdot x^3; \\
x^{2'} &= -\sin \alpha \cdot x^1 + \cos \alpha \cdot x^2 + 0 \cdot x^3; \\
x^{3'} &= 0 \cdot x^1 + 0 \cdot x^2 + 1 \cdot x^3.
\end{aligned} \tag{9}$$

Как видно из (9), поворот на угол  $\alpha$  осуществляется вокруг оси  $z$ . Для того чтобы привести эти соотношения к более компактному виду, целесообразно записать их следующим образом:

$$\begin{aligned}
x^{1'} &= T_1^{1'} \cdot x^1 + T_2^{1'} \cdot x^2 + T_3^{1'} \cdot x^3; \\
x^{2'} &= T_1^{2'} \cdot x^1 + T_2^{2'} \cdot x^2 + T_3^{2'} \cdot x^3; \\
x^{3'} &= T_1^{3'} \cdot x^1 + T_2^{3'} \cdot x^2 + T_3^{3'} \cdot x^3.
\end{aligned} \tag{10}$$

Верхний индекс  $k'$  ( $k' = 1', 2', 3'$ ) коэффициента  $T_k^{k'}$  ( $k = 1, 2, 3$ ) характеризует соответствующую координату штрихованной системы. Формулы (10) теперь могут быть представлены в виде

$$x^{k'} = T_k^{k'} \cdot x^k; \quad x^{2'} = T_k^{2'} \cdot x^k; \quad x^{3'} = T_k^{3'} \cdot x^k, \tag{11}$$

где по повторяющемуся индексу  $k$  подразумевается суммирование. Окончательно соотношения (10) запишем следующим образом:

$$x^{k'} = T_k^{k'} \cdot x^k, \tag{12}$$

где

$$T_k^{k'} = \begin{pmatrix} T_1^{1'} & T_2^{1'} & T_3^{1'} \\ T_1^{2'} & T_2^{2'} & T_3^{2'} \\ T_1^{3'} & T_2^{3'} & T_3^{3'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Проводя совершенно аналогичные рассуждения, можно записать обратные соотношения, выражающие нештрихованные координаты через штрихованные

$$x^k = T_k^{k'} \cdot x^{k'}, \tag{13}$$

где

$$T_k^{k'} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Очевидно, что  $\det(T_k^{k'}) = 1$  и  $\det(T_k^{k'}) = 1$ . Используя известное правило умножения матриц, получим

$$T_k^{k'} T_{k'}^e = \delta_k^e, \quad T_k^{k'} T_{e'}^k = \delta_{e'}^{k'}, \tag{14}$$

$$\text{где } \delta_k^e = \delta_{e'}^{k'} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Матрицы  $T$  характеризуют здесь не что иное, как преобразования кругового вращения трехмерного евклидова пространства. Если поворот на угол  $\alpha$  взять в качестве элемента группы, то индуцируемая этим преобразованием группа называется группой вращения трехмерного евклидова пространства.

Для дифференциалов координат можно записать

$$dx^{k'} = T_k^{k'} dx^k, \quad dx^k = T_{k'}^k dx^{k'}. \quad (15)$$

Введем три скалярные функции  $\varrho^k$ , заданные в системе координат  $x^k$ .

Пусть при переходе к системе координат  $x^{k'}$  эти функции преобразуются к виду  $\varrho^{k'}$ :

$$\varrho^{k'} = T_k^{k'} \varrho^k. \quad (16)$$

Если такое преобразование окажется возможным, то комплекс функций  $\varrho^k$  называют контракомпонентами вектора в трехмерном пространстве по отношению к группе вращения в трехмерном евклидовом пространстве. Самым важным здесь является тот факт, что при переходе от одной системы координат к другой три функции  $\varrho^k$  преобразуются по закону преобразования самих координат или дифференциалов координат (15). Можно определить также совокупность трех других функций  $\varrho_k$ , которые при переходе от одной системы координат к другой преобразуются по закону

$$\varrho_{k'} = T_k^{k'} \varrho^k. \quad (17)$$

Совокупность таких функций, преобразующихся по закону (17), принято называть ко-компонентами вектора в трехмерном евклидовом пространстве. В явном виде законы преобразования контра- и ко-векторов имеют соответственно следующий вид:

$$\begin{aligned} \varrho^{1'} &= T_k^{1'} \varrho^k = T_1^{1'} \varrho^1 + T_2^{1'} \varrho^2 + T_3^{1'} \varrho^3 = \varrho^1 \cos \delta + \varrho^2 \sin \delta; \\ \varrho^{2'} &= T_k^{2'} \varrho^k = T_1^{2'} \varrho^1 + T_2^{2'} \varrho^2 + T_3^{2'} \varrho^3 = -\varrho^1 \sin \delta + \varrho^2 \cos \delta; \\ \varrho^{3'} &= T_k^{3'} \varrho^k = T_1^{3'} \varrho^1 + T_2^{3'} \varrho^2 + T_3^{3'} \varrho^3 = \varrho^3; \\ \varrho_{1'} &= T_{1'}^k \varrho_k = T_{1'}^1 \varrho_1 + T_{1'}^2 \varrho_2 + T_{1'}^3 \varrho_3 = \varrho_1 \cos \delta + \varrho_2 \sin \delta; \\ \varrho_{2'} &= T_{2'}^k \varrho_k = T_{2'}^1 \varrho_1 + T_{2'}^2 \varrho_2 + T_{2'}^3 \varrho_3 = \varrho_1 \sin \delta + \varrho_2 \cos \delta; \\ \varrho_{3'} &= T_{3'}^k \varrho_k = T_{3'}^1 \varrho_1 + T_{3'}^2 \varrho_2 + T_{3'}^3 \varrho_3 = \varrho_3. \end{aligned}$$

Для векторов, определенных на группе вращений трехмерного евклидова пространства, закон преобразования контра- и ко-векторов одинаков. В этой связи различие между ними теряет смысл и говорят просто о векторах. В общем же случае это различие приобретает принципиальный характер.

Если взять совокупность функций  $\varrho^{k\ell}$ , определенных в трехмерном евклидовом пространстве, то при определенном их подборе может оказаться, что при

переходе от одной системы координат к другой эти функции преобразуются по закону

$$\zeta^{k'\ell'} = T_k^{k'} T_{\ell}^{\ell'} \zeta^{k\ell}. \quad (18)$$

Так как  $k, \ell = 1, 2, 3$ , то таких функций может быть девять.

Совокупность девяти скалярных функций координат  $\zeta^{k\ell}$  называют контра-компонентами тензора второго ранга в трехмерном пространстве по отношению к преобразованиям кругового поворота трехмерного евклидова пространства, если при переходе от одной системы координат к другой эти функции преобразуются связано с преобразованиями самих координат или дифференциалов координат по закону (18). Ко-компоненты тензора второго ранга определяются аналогично и преобразуются по закону

$$\zeta_{k'\ell'} = T_k^k T_{\ell}^{\ell'} \zeta_{k\ell}. \quad (19)$$

Как следует из рассмотренного материала, вектор есть тензор первого ранга, а скаляр – это тензор нулевого ранга. Математическое определение векторов и тензоров, данное выше, проиллюстрируем примером физического «рождения» тензора в такой досконально изученной системе, как электромагнитное поле. Для этого запишем соответствующие уравнения Максвелла:

$$\begin{aligned} 1) \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}; \\ 2) \quad \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}; \\ 3) \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= \rho; \\ 4) \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0, \end{aligned} \quad (20)$$

где  $\vec{H}$  – аксиальный вектор напряженности магнитного поля;  $\vec{j}$  – вектор плотности тока;  $\vec{D}$  – вектор электрической индукции ( $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$ );  $\vec{E}$  – полярный вектор напряженности электрического поля ( $\vec{P}$  – вектор поляризации среды);  $\vec{B}$  – вектор магнитной индукции ( $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{J}$ ), ( $\vec{J}$  – вектор намагниченности среды);  $\rho$  – плотность электрических зарядов. Напомним, что точка между векторами ( $\vec{a} \cdot \vec{b}$ ) обозначает скалярное произведение, а знак ( $\times$ ), соответственно – векторное. Сила  $\vec{F}$ , действующая со стороны электромагнитного поля на единичный заряженный объем, выражается формулой

$$\vec{F} = \rho(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) = \rho\vec{E} + \rho\vec{v} \times \vec{B} = \rho\vec{E} + \vec{j} \times \vec{B}, \quad (21)$$

где  $\vec{v}$  – скорость движения заряженного тела.

С помощью первого и третьего уравнений Максвелла (20) исключим из (21) величины  $\rho$  и  $\vec{j}$ , выразив их через полевые функции  $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$ ,  $\vec{B}$ ,  $\vec{H}$ :

$$\vec{F} = (\vec{\nabla} \cdot \vec{D})\vec{E} + (\vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}) \times \vec{B}. \quad (22)$$

Произведем теперь симметрирование формулы (22), которое заключается в добавлении векторов, симметричных имеющимся и равных нулю по определению. Например, с вектором напряженности электрического поля  $(\vec{\nabla} \cdot \vec{D})\vec{E}$  можно сопоставить «симметричный» вектор, связанный с напряженностью магнитного поля  $(\vec{\nabla} \cdot \vec{B})\vec{H}$  (который, как видно из четвертого уравнения Максвелла, равен нулю). Итак, добавим к двум слагаемым в (22) симметричные (но нулевые) члены:  $\vec{F} = (\vec{\nabla} \cdot \vec{D})\vec{E} + (\vec{\nabla} \cdot \vec{B})\vec{H} + \left( \vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) \times \vec{B} + \left( \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) \times \vec{D}$ . (23)

Раскроем скобки и объединим подобные члены:

$$\vec{F} = [(\vec{\nabla} \cdot \vec{D})\vec{E} + (\vec{\nabla} \cdot \vec{B})\vec{H}] + [(\vec{\nabla} \times \vec{H}) \times \vec{D} + (\vec{\nabla} \times \vec{E}) \times \vec{B}] - \frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \times \vec{B}). \quad (24)$$

В декартовой системе координат распишем одну проекцию силы  $\vec{F}$ , например  $F_x$ :

$$F_x = [(\vec{\nabla} \cdot \vec{D})E_x + (\vec{\nabla} \cdot \vec{B})H_x] + \{[(\vec{\nabla} \times \vec{E}) \times \vec{D}]_x + [(\vec{\nabla} \times \vec{H}) \times \vec{B}]_x\} - \frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \times \vec{B})_x. \quad (25)$$

Раскрывая скалярные и векторные произведения, выделяя из них соответствующие  $x$ -компоненты и приводя подобные члены, можно в итоге получить по аналогии выражения для всех компонент  $\vec{F}$ :

$$F_x = \frac{\partial}{\partial x} (E_x D_x + H_x B_x - \delta_{xx} w) + \frac{\partial}{\partial y} (E_x D_y + H_x B_y - \delta_{xy} w) + \frac{\partial}{\partial z} (E_x D_z + H_x B_z - \delta_{xz} w) - \frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \times \vec{B})_x; \quad (26)$$

$$F_y = \frac{\partial}{\partial x} (E_y D_x + H_y B_x - \delta_{yx} w) + \frac{\partial}{\partial y} (E_y D_y + H_y B_y - \delta_{yy} w) + \frac{\partial}{\partial z} (E_y D_z + H_y B_z - \delta_{yz} w) - \frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \times \vec{B})_y; \quad (27)$$

$$F_z = \frac{\partial}{\partial x} (E_z D_x + H_z B_x - \delta_{zx} w) + \frac{\partial}{\partial y} (E_z D_y + H_z B_y - \delta_{zy} w) + \frac{\partial}{\partial z} (E_z D_z + H_z B_z - \delta_{zz} w) - \frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \times \vec{B})_z, \quad (28)$$

где  $\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \alpha = \beta \\ 0 & \alpha \neq \beta \end{cases}$ ,  $w = \frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{2} + \frac{\vec{H} \cdot \vec{B}}{2}$ .

Если внимательно проанализировать выражения (26)–(28), то можно обнаружить в каждом из них одинаковую закономерность. Возьмем, к примеру, проекцию  $F_x$ . В каждом из слагаемых, стоящих под действием компоненты оператора дифференцирования, присутствуют величины  $E_x$  и  $H_x$ , соответствующие  $F_x$ . С каждой из проекций  $E_x$  и  $H_x$  связаны или «переплетены» компоненты векторов  $\vec{D}$  и  $\vec{B}$ . Причем проекции векторов  $\vec{D}$  и  $\vec{B}$  соответствуют компонен-

там оператора  $\vec{\nabla}$ . Такое «переплетение» носит, как видно, строго закономерный характер и может быть выражено компактной формулой, если представить величины  $(E_x D_x + H_x B_x - \delta_{xx} w)$ ;  $(E_x D_y + H_x B_y - \delta_{xy} w)$ ;  $(E_x D_z + H_x B_z - \delta_{xz} w)$  проекциями некоторого вектора  $\vec{\Phi}_x$ , который сам является одной из компонент более сложного математического объекта

$$F_x = \vec{\nabla} \cdot \vec{\Phi}_x - \frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \times \vec{B})_x, \quad (29) \text{ где}$$

$$\vec{\Pi}_x = \{ \Pi_{xx}, \Pi_{xy}, \Pi_{xz} \} = \{ (E_x D_x + H_x B_x - \delta_{xx} w); (E_x D_y + H_x B_y - \delta_{xy} w); (E_x D_z + H_x B_z - \delta_{xz} w) \};$$

$$F_y = \vec{\nabla} \cdot \vec{\Pi}_y - \frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \times \vec{B})_y, \quad (30) \text{ где}$$

$$\vec{\Pi}_y = \{ \Pi_{yx}, \Pi_{yy}, \Pi_{yz} \} = \{ (E_y D_x + H_y B_x - \delta_{yx} w); (E_y D_y + H_y B_y - \delta_{yy} w); (E_y D_z + H_y B_z - \delta_{yz} w) \};$$

$$F_z = \vec{\nabla} \cdot \vec{\Pi}_z - \frac{\partial}{\partial t} (\vec{D} \times \vec{B})_z, \quad (31) \text{ где}$$

$$\vec{\Pi}_z = \{ \Pi_{zx}, \Pi_{zy}, \Pi_{zz} \} = \{ (E_z D_x + H_z B_x - \delta_{zx} w); (E_z D_y + H_z B_y - \delta_{zy} w); (E_z D_z + H_z B_z - \delta_{zz} w) \}.$$

Если переобозначить координаты  $x, y, z$  цифрами 1, 2, 3 соответственно, то можно записать:

$$\Pi_{kl} = \begin{pmatrix} \Pi_{11} & \Pi_{12} & \Pi_{13} \\ \Pi_{21} & \Pi_{22} & \Pi_{23} \\ \Pi_{31} & \Pi_{32} & \Pi_{33} \end{pmatrix}, \quad (32) \text{ где } k, l = 1, 2, 3.$$

Величина  $\Pi_{kl}$  называется тензором второго ранга. Из рассмотренного выше материала следует, что тензор, который иногда упрощенно преподносится как нечто «пространственное», представляет собой гораздо более сложную математическую конструкцию. Сущность тензора состоит, во-первых, в законе преобразования компонент (18), а во-вторых, - в закономерном «переплетении» проекций векторов, которое («переплетение») формирует компоненты самого тензора.

Переобозначим тензор  $\Pi_{kl}$  на  $G_{kl}$ .

Тогда с учетом вышеприведенных рассуждений объединим выражения (29–31):

$$F_k = - \frac{\partial G_{kl}}{\partial x^l} - \frac{\partial}{\partial t} S_k, \quad (33)$$

где  $G_{kl}$  физически интерпретируется как тензор проводимости плотности импульса электромагнитного поля;  $\vec{S} = \vec{D} \times \vec{B}$ .

Учитывая, что  $\vec{F} = \frac{\partial}{\partial t} \vec{P}$  ( $\vec{P}$  – импульс), формула (33) переписется в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} (S_k + P_k) = - \frac{\partial G_{kl}}{\partial x^l}. \quad (34)$$

Это есть теорема об импульсе системы с учетом электромагнитного поля.  $(S_k + P_k)$  – суммарная плотность импульса.

Рассмотрим теперь более наглядный пример, предложенный Р. Фейнманом в своих лекциях и касающийся непосредственно физических характеристик кристаллов. Известно, что для линейного диэлектрического кристалла при приложении электрического поля напряженности  $\vec{E}$  поляризованность  $\vec{P}$  (дипольный момент единицы объема) пропорциональна  $\vec{E}$ . Если последовательно направить электрические поля  $\vec{E}_1$  и  $\vec{E}_2$  одинаковой величины ( $|\vec{E}_1| = |\vec{E}_2|$ ) вдоль удачно выбранных в кристалле направлений  $x$  и  $y$  системы координат, то соответствующие поляризованности  $\vec{P}_1$  и  $\vec{P}_2$  окажутся направленными вдоль  $\vec{E}_1$  и  $\vec{E}_2$ . Выберем направление поля  $\vec{E}$  под углом  $\frac{\pi}{4}$  в этой же системе координат. Компоненты поля по осям  $x$  и  $y$  будут соответственно  $\vec{E}_1$  и  $\vec{E}_2$ , причем  $|\vec{E}_1| = |\vec{E}_2|$ . В этом случае компонента поляризованности вдоль оси  $x$  будет  $\vec{P}_1$ , а вдоль оси  $y$  –  $\vec{P}_2$  (см. рис.1, а). Так как

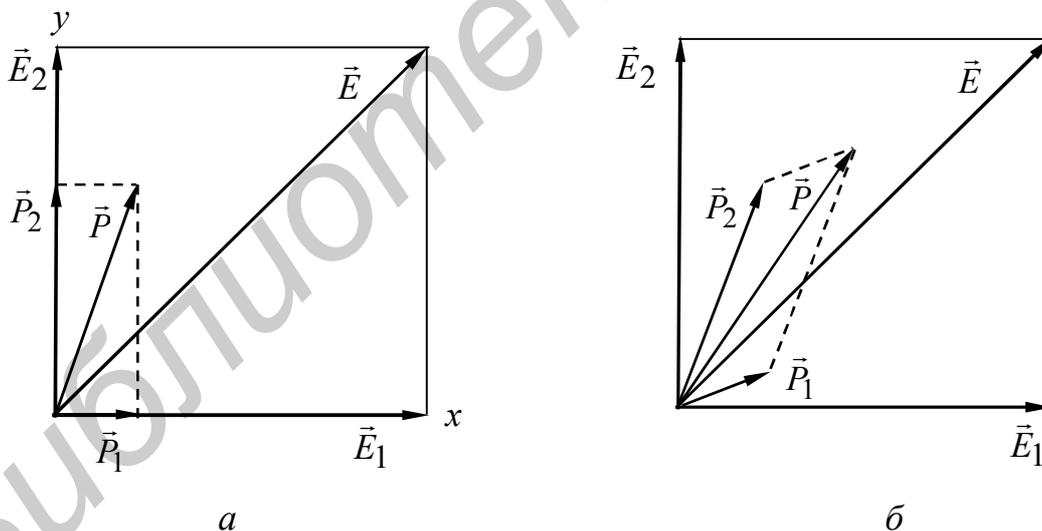


Рис. 1

движение связанных в атомах или молекулах электронов в анизотропном кристалле под действием поля в разных направлениях происходит по-разному, то векторы  $\vec{P}_1$  и  $\vec{P}_2$ , будучи направленными вдоль  $x$  и  $y$ , тем не менее имеют различные величины, т.е.  $|\vec{P}_1| \neq |\vec{P}_2|$ . В связи с этим результирующая поляризованность  $\vec{P}$  не совпадает по направлению с полем  $\vec{E}$ .

То, что индуцированная поляризация не направлена по электрическому полю, справедливо и в общем случае. В произвольной системе координат электрическое

поле  $E_1$ , выбранное вдоль оси  $x$ , вызвало бы поляризацию как по оси  $x$ , так и по оси  $y$ . Подобным же образом поляризация  $\vec{P}_2$ , вызванная полем, направленным вдоль оси  $y$ , тоже имела бы как  $x$ -, так и  $y$ -компоненты (рис. 1, б).

В случае произвольной ориентации кристалла по отношению к осям координат электрическое поле, направленное по оси  $x$ , дает поляризацию  $\vec{P}$  с компонентами по всем трем осям, и поэтому можно записать

$$P_x = \alpha_{xx}E_x, \quad P_y = \alpha_{yx}E_x, \quad P_z = \alpha_{zx}E_x. \quad (35)$$

Аналогично для поля, направленного по оси  $y$  и оси  $z$ :

$$P_x = \alpha_{xy}E_y, \quad P_y = \alpha_{yy}E_y, \quad P_z = \alpha_{zy}E_y; \quad (36)$$

$$P_x = \alpha_{xz}E_z, \quad P_y = \alpha_{yz}E_z, \quad P_z = \alpha_{zz}E_z. \quad (37)$$

Из(35)–(37) видно, что каждая компонента общей поляризации  $\vec{P}$  складывается из отдельных компонент для каждого конкретного направления  $x$ ,  $y$ ,  $z$ :

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z; \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z; \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z. \end{aligned} \quad (38)$$

В более компактной форме (38) можно записать как

$$P_k = \alpha_{kl}E_l. \quad (39)$$

Таким образом, диэлектрические свойства кристаллов описываются девятью величинами  $\alpha_{kl}$  ( $k, l = x, y, z$ ), которые образуют тензор поляризованности (или восприимчивости к электрическому полю). Как и следует ожидать, при переходе от одной системы координат к другой компоненты тензора  $\alpha_{kl}$  преобразуются по законам (18), (19).

## 2. Потенциальная энергия взаимодействия атомов и типы связей в кристаллах

Степень минимизации потенциальной энергии всего кристалла определяется видом потенциала парного взаимодействия  $U_{ij}$  между соседними  $i$ -м и  $j$ -м атомами, который в свою очередь зависит от строения электронных оболочек данных атомов. При взаимодействии двух различных атомов максимальная плотность электронного облака ( $e|\psi|^2 = \max$ , где  $\psi$  – волновая функция) формируется вблизи одного из атомов с бóльшим числом электронов на внешней оболочке. В системе двух взаимодействующих атомов такой атом становится отрицательным ионом, в то время как другой – положительным. Такой тип связи называется ионным. Для описания свойств ионных кристаллов Г. Ми в 1907 г. впервые предложил следующее выражение для  $U_{ij}$ :

$$U(r_{ij}) = -\frac{A_1}{r_{ij}^m} + \frac{B_1}{r_{ij}^n}, \quad (40)$$

где  $A_1$  и  $B_1$  – положительные величины;  $r_{ij}$  – расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м соседними атомами.

В формуле (40) первое слагаемое характеризует притяжение, а второе – отталкивание. Для случая взаимодействия, например атомов  $Na$  и  $Cl$ ,

$$A_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}, \quad m = 1, \quad n = 10.$$

Очевидно, что для других случаев максимум величины  $e|\psi|^2$  может в принципе локализоваться в произвольной точке пространства между взаимодействующими атомами, что приводит к образованию того или иного вида связи. Так, например, при взаимодействии **одинаковых** атомов (кристаллы кремния, германия и многие другие) связь осуществляется посредством обмена валентными электронами с противоположно направленными спинами. Это так называемая ковалентная связь, обладающая наибольшей прочностью.

Кратко рассмотрим случай образования связанного состояния двух атомов водорода (молекула водорода). Для системы двух взаимодействующих атомов запишем стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) = E\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R), \quad (41)$$

где оператор Гамильтона  $\hat{H}$  имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}, \quad (42)$$

где  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ( $h$  – постоянная Планка);  $r_{a1}$  – расстояние от ядра первого атома до первого электрона;  $r_{b2}$  – расстояние от ядра второго атома до второго электрона;  $r_{a2}$  – расстояние от ядра первого атома до второго электрона;  $r_{b1}$  – расстояние от ядра второго атома до первого электрона;  $r_{12}$  – расстояние между электронами ( $E \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 2E_0$ ,  $E_0$  – энергия атома водорода в основном состоянии);  $\Delta$  – оператор Лапласа,  $R$  – расстояние между ядрами.

Решение уравнения (41) можно проводить аналогично задаче об атоме гелия. Координатная часть волновой функции  $\psi^k$  может быть как симметричной ( $\psi_s^k(\vec{r}) = \psi_s^k(-\vec{r})$ ), так и антисимметричной ( $\psi_a^k(\vec{r}) = -\psi_a^k(-\vec{r})$ ). Состояние системы, описываемое функцией  $\psi_a^k$ , есть состояние с параллельными спинами электронов, и, как показывает анализ, оно неустойчиво. Это связано с тем, что координатная часть волновой функции такого (триплетного) состояния обращается в нуль в плоскости, перпендикулярной линии, соединяющей ядра и проходящей посередине между ними.

Состояние системы, описываемое функцией  $\psi_s^k$  (синглетное состояние), характеризуется антипараллельной ориентацией спинов электронов, и при этом образуется устойчивая молекула  $H_2$ . Координатная часть волновой функции

$\psi_S^k$  в вышеупомянутой плоскости имеет максимальное значение, и положительно заряженные ядра притягиваются к области отрицательного заряда, образуя стабильную конфигурацию. В состоянии равновесия расстояние между ядрами  $R_0$  составляет около  $0,74 A$ .

Энергия такого состояния  $W_S$  имеет следующий вид:

$$W_S(R) \cong -2E_0 + \alpha_S (K + A), \quad (43)$$

где  $K$  – средняя энергия электростатического взаимодействия атомов;  $A$  – обменная энергия, являющаяся следствием принципиальной неразличимости (тождественности) электронов и обменом их положениями в различных атомах.

Классического аналога обменная энергия не имеет:

$$A = e^2 \int \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \psi_a(r_{a1}) \psi_b(r_{b2}) \psi_a(r_{a2}) \psi_b(r_{b1}) \times \\ \times dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2, \quad (44)$$

$\alpha_S$  – коэффициент, определяемый из условий нормировки волновых функций.

Тем не менее можно утверждать, что в конечном итоге силы, скрепляющие молекулу, представляют собой не что иное, как классические электростатические силы (теорема Хеллманна – Фейнмана). Суть этой теоремы состоит в том, что если рассчитать распределение электронов в молекуле (фактически определить волновую функцию, квадрат модуля которой определяет плотность заряда  $e|\psi|^2$ ), то вычисление силы взаимодействия атомов представляет собой чисто классическую задачу. Естественно, что распределение электронов в пространстве может быть описано только с позиций квантовой механики. К сказанному о ковалентной связи следует добавить, что ковалентные силы быстро (экспоненциально) убывают в зависимости от расстояния, что обеспечивает свойства насыщаемости. Это является следствием экспоненциального вида волновой функции основного состояния атома водорода.

Молекулу водорода модельно можно представить в виде гантели, в которой ядра (протоны) совершают колебательное движение вдоль оси, проходящей через них. Кроме того, имеет место также и вращение молекулы вокруг этой оси. В связи с этим волновую функцию  $\psi$ , описывающую общее физическое состояние молекулы водорода, можно представить следующим образом:

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R_0) F_k(R) F_b(\Theta, \varphi), \quad (45)$$

где  $F_k(R)$  характеризует колебательную часть волновой функции, а  $F_b(\Theta, \varphi)$  – ее вращательную составляющую.

Атомные ядра находятся во внешнем электрическом поле электронов и обладают соответственно потенциальной энергией  $W_S$ . Если предположить, что между электронным, колебательным и вращательным движениями нет существенной связи, то полная энергия системы  $E$  как собственное значение оператора

Гамильтона будет  $E = W_S + W_k + W_b$ , где  $W_k = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$ ,

$$\left( \omega = \left[ \frac{2}{M} \left( \frac{d^2 W_s}{dR^2} \right)_{R_0} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad M - \text{приведенная масса двух атомов водорода,} \right.$$

$$\left. n = 0, 1, 2, 3, \dots \right)$$

$$W_b = \frac{\hbar^2}{2\mathfrak{I}_o} L(L+1), \quad (46)$$

где  $\mathfrak{I}_o = MR_o^2$  – момент инерции молекулы,  $L = 0, 1, 2, \dots$

Дальнейший анализ показывает, что колебательное и вращательное движения расщепляют чисто электронные уровни энергии электронов в молекуле. Причем колебания ядер приводят к расщеплению электронных уровней, а вращение молекулы как единого целого расщепляет в свою очередь колебательные уровни (рис. 2).



Рис. 2

Так как протоны в молекуле водорода являются тождественными частицами, то здесь также будут иметь место эффекты, связанные с различной ориентацией их спинов. Если спины протонов параллельны («ортоводород»), то орбитальное квантовое число  $L$  может иметь только нечетное значение ( $L = 1, 3, 5, \dots$ ). Для случая антипараллельных спинов («параводород»)  $L = 0, 2, 4, \dots$ . Нормальный водород представляет собой смесь орто- и параводородов в отношении 3:1, причем их теплоемкости различны.

Перемещение максимума электронной плотности из центра молекулы к одному из атомов (при комбинировании различными атомами) означает переход к ионной связи, которая является предельным случаем ковалентной. В некоторых кристаллах возможен также обмен электронами любой пары атомов (необязательно соседних). При этом электроны становятся принадлежащими всем ионам решетки одновременно и ионный остов оказывается погруженным в континуум электронного газа. Такая связь называется металлической.

Обобщая вышеприведенные рассуждения, можно сказать, что все кристаллы должны иметь смешанные связи. В ионно-ковалентных кристаллах, например, степень ионности  $S_i$  или степень ковалентности  $S_c = 1 - S_i$  определяется по разности электроотрицательности  $\varphi^S$  атомов (это способность атома в со-

единении к притяжению электронов). Для двух атомов в молекуле можно записать

$$\Delta\varphi^S = \varphi_1^S - \varphi_2^S = 0,208[D_{12} - \frac{1}{2}(D_{11} + D_{22})]^{1/2}, \quad (47)$$

где  $D_{11}$  – энергия диссоциации молекулы, состоящей из атомов сорта 1;  $D_{22}$  – то же для атомов сорта 2;  $D_{12}$  – энергия диссоциации молекулы, состоящей из атомов сорта 1 и 2.

Степень ионности связей определяется в этом случае как

$$S_i = 1 - e^{-\frac{(\Delta\varphi^S)^2}{4}}, \quad (48)$$

где  $(\varphi^S)$  измеряется в электрон-вольтах.

При другом подходе предполагается, что у полупроводниковых кристаллов ширина запрещенной зоны состоит из гомополярной  $E_h$  и гетерополярной  $E_c$  частей. Причем величина  $E_h$  характеризует ковалентную связь, а  $E_c$  – ионную. Полная ширина зоны  $E_g$  определяется формулой

$$E_g^2 = E_h^2 + E_c^2. \quad (49)$$

Тогда соответствующие величины, характеризующие ковалентность и ионность связей в кристаллах, определяются следующим образом:

$$S_c = \frac{E_h^2}{E_g^2}, \quad S_i = \frac{E_c^2}{E_g^2}. \quad (50)$$

Для более точного описания свойств кристаллов необходимо кроме ковалентной и ионной связей учитывать также и металлическую. Металлическая связь (точнее, ее степень  $S_m$ ) может быть оценена из формулы

$$S_m = \frac{V_m}{(V_h^2 + V_c^2)^{1/2}}, \quad (51)$$

где  $V_m$  – энергия металлической связи;  $V_h$  – энергия ковалентной связи;  $V_c$  – энергия гетерополярной связи.

Для анализа «тонкой» структуры связей вводится параметр полярности связи

$$v_p = \frac{V_c}{(V_h^2 + V_c^2)^{1/2}}. \quad (52)$$

При этом ковалентность связи  $S_c$  определяется формулой

$$S_c = \frac{V_h}{(V_h^2 + V_c^2)^{1/2}} = (1 - v_p^2)^{1/2}. \quad (53)$$

Между  $S_i$  и  $v_p$  имеется следующая зависимость:

$$S_i = 1 - (1 - v_p^2)^{1/2}. \quad (54)$$

Определение процентного соотношения различных связей в кристалле является весьма сложной задачей, которая до настоящего времени полностью не решена. Вышеприведенные соотношения (48)–(54) описывают лишь небольшую совокупность полупроводниковых кристаллов.

Существуют также кристаллы с молекулярной связью, в основе которой лежит взаимодействие Ван-дер-Ваальса (так называемые дисперсионные силы). Потенциальную энергию ван-дер-ваальсовского взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга, можно выразить следующей формулой:

$$W(r) = -\frac{W^o}{r^6}, \quad (55)$$

где  $W^o = \frac{1,5I_1I_2\alpha_1\alpha_2}{I_1 + I_2}$ ;  $I_1, I_2$  – потенциалы ионизации;  $\alpha_1, \alpha_2$  – поляризуемости атомов (молекул).

Эти силы, имеющие исключительно квантовую природу, действуют между атомами или молекулами, у которых отсутствуют как дипольные, так и более высшие электрические моменты. Появление этих сил связано с деформацией электронных оболочек за счет взаимного возбуждения колебаний электронов, что в свою очередь сопровождается понижением нулевой энергии атомов или молекул. Здесь взаимодействие осуществляется между возбужденными объектами и в итоге оказывается так, что основное энергетическое состояние уже связанной системы ниже суммы энергий основных состояний изолированных атомов или молекул.

К ван-дер-ваальсовским силам относятся также ориентационные силы, связанные с наличием у молекул или атомов постоянных дипольных моментов. Потенциальную энергию взаимодействия в этом случае можно записать следующим образом:

$$W^d = -\frac{W_o^d}{r^6}, \quad (56)$$

где  $W_o^d = \frac{p_e^4}{24\pi^2 \varepsilon_o^2 k_B T}$ ;  $p_e$  – дипольный момент;  $\varepsilon_o$  – электрическая постоянная;  $T$  – температура.

Если атомы (или молекулы) обладают высоким уровнем поляризуемости  $\alpha_p$ , то при сближении на одном из них индуцируется дипольный момент  $\vec{p}_i = \varepsilon_o \alpha_p \vec{E}$  ( $\vec{E}$  – напряженность электрического поля, создаваемая другой частицей (атомом или молекулой)). При этом возникают так называемые индукционные силы. Соответствующая потенциальная энергия взаимодействия определяется формулой

$$W^i = -\frac{W_o^i}{r^6}, \quad (57)$$

где  $W_o^i = \frac{\alpha_p p_i^2}{8\pi^2 \varepsilon_o^2}$ .

Индукционные силы иногда также относят к ван-дер-ваальсовским силам.

Для описания физических свойств различных кристаллов после Г. Ми было предложено большое количество других формул для потенциальной энергии парного взаимодействия атомов. Приведем наиболее известные выражения.

Борновский потенциал:

$$U(r_{ij}) = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{ij}} + A_2 e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_2}}, \quad (58)$$

где  $z$  – эффективное зарядовое число;  $A_2$ ,  $\rho_2$  – соответственно константа взаимодействия и характерная длина взаимодействия.

Потенциал Леннарда–Джонса:

$$U(r_{ij}) = A_3 (B_3 r_{ij}^{-12} - r_{ij}^{-6}), \quad (59)$$

где  $A_3$  и  $B_3$  – физические постоянные, характеризующие взаимодействие.

Потенциал Морса:

$$U(r_{ij}) = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{ij}} + \frac{z^2 e^2 \rho_3}{4\pi\varepsilon_o a^2} e^{-\left(\frac{r_{ij}-a}{\rho_3}\right)}, \quad (60)$$

где  $a$  – равновесное расстояние между атомами;  $\rho_3$  – характеристическая длина взаимодействия.

Потенциал Морзе:

$$U(r_{ij}) = D_o \left[ e^{-2\alpha_o(r_{ij}-a)} - 2e^{-\alpha_o(r_{ij}-a)} \right], \quad (61)$$

где  $\frac{1}{\alpha_o}$  – характеристическая длина взаимодействия;  $D_o$  – потенциальная энергия в точке минимума при  $r = a$ . Значения  $\alpha_o$ ,  $a$  и  $D_o$  для некоторых веществ приведены в табл.1.

Элемент	$\alpha_o, \text{нм}^{-1}$	$a, \text{нм}$	$D_o, \text{эВ}$
Al	0,11646	0,3253	0,2703
Cu	0,13588	0,2866	0,3429
Ag	0,13690	0,3115	0,3323
Ni	0,14199	0,2780	0,4205
Pb	0,11836	0,3733	0,2348
Cr	0,15721	0,2754	0,4414
Fe	0,13885	0,2845	0,4174
Mo	0,15079	0,2976	0,8032
W	0,14116	0,3032	0,9906
K	0,04977	0,6369	0,05424
Na	0,05899	0,5336	0,06334
Rb	0,04298	0,7207	0,04644

Для алмазоподобных структур академик Н.Н. Сирота с сотрудниками предложили следующий потенциал парного взаимодействия:

$$U(r_{ij}) = \frac{1 + \beta_3 e^{-\gamma_1 r_{ij}} + \beta_4 r_{ij} e^{-\gamma_2 r_{ij}}}{r_{ij}}, \quad (62)$$

где  $\beta_3 = 5,0$ ;  $\beta_4 = 8,4$ ;  $\gamma_1 = 3,49$ ;  $\gamma_2 = 2,22$ .

Большую роль вид потенциала парного взаимодействия играет в методе молекулярной динамики, когда для определения физических свойств твердых тел формируется модельный кристаллит, состоящий из  $N$  взаимодействующих между собой атомов ( $N \sim 10^3$ ). Такая связанная система атомов описывается системой уравнений:

$$\frac{du_{ke}(t)}{dt} = v_{ke}(t), \quad (63)$$

$$m \frac{d^2 u_{ke}(t)}{dt^2} = F_{ke}(t), \quad (64)$$

где  $k=1, 2, 3, \dots, N$ ;  $l=1, 2, 3$ ;  $u_{ke}$  – смещение.

Это уравнения движения вдоль  $l$ -й координатной оси для произвольного  $k$ -го атома модельного кристаллита. Сила  $F_{ke}(t)$  определяется из потенциальной энергии взаимодействия по известной процедуре. К уравнениям (63) и (64) добавляются еще граничные условия для поверхностных атомов модельного кристаллита.

В результате такого подхода оказывается возможным в модельном эксперименте достаточно адекватно описывать структурные и фазовые изменения в объеме кристалла и на его поверхности при различных внешних энергетических воздействиях (температура, давление, радиация и др.). Силы, действующие

на атом, определяются для конкретной кристаллической структуры из выражения для потенциальной энергии двух-, трех- и более частичного взаимодействия.

Парный потенциал Борна – Майера – Бора:

$$U(r_{ij}) = A_4 e^{-\frac{r_{ij}}{a}} + \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} e^{-\frac{r_{ij}}{a}}. \quad (65)$$

Парный потенциал Борна – Майера – Хуччина (Huggins):

$$U(r_{ij}) = A_5 e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_5}} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \operatorname{erf}\left(\frac{r_{ij}}{a}\right), \quad (66)$$

где  $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ .

Потенциал Терсоффа:

$$U(r_{ij}) = \varphi(r_{ij}) \left[ A_6 e^{-\lambda_1 r_{ij}} - B_{ij} e^{-\lambda_2 r_{ij}} \right], \quad (67)$$

где  $\varphi(r_{ij})$  – функция обрезания потенциала;  $B_{ij} = B_0 e^{-\frac{\chi_{ij}}{b_t}}$ ;

$\chi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} \left[ \frac{\omega(r_{ik})}{\omega(r_{ij})} \right]^n \left[ C + e^{-d \cos \Theta_{ijk}} \right]^{-1}$ ;  $\omega(r_{ij}) = \varphi(r_{ij}) e^{-\lambda_2 r_{ij}}$  – параметр, определяющий ковалентную связь;  $\chi_{ij}$  описывает вклад окружения в связь  $ij$ , а параметр  $b_t$  определяет, насколько быстро прочность связи убывает с увеличением расстояния между атомами  $i$  и  $j$ . Параметр  $n$  определяет степень сближения соседних атомов для образования ковалентной связи,  $\Theta_{ijk}$  характеризует угловую зависимость между связями  $ik$  и  $ij$ . При  $\lambda_1 = 2\lambda_2$  потенциал Терсоффа превращается в потенциал Морзе.

Потенциал Климовича – Нелаева определяет эффективное взаимодействие двух атомов в ковалентном кристалле и представляется как сумма энергии парного взаимодействия  $U(r_{ij})$  и ковалентной составляющей  $U_c$ :

$$U(r_{ij}) = \frac{z_1^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left[ \frac{\nu^0 q^2 \omega_0(q)}{4\pi z_1 e^2} \right]^2 \frac{\varepsilon(q) - 1}{1 + [\varepsilon(q) - 1][1 - f(q)]} \frac{\sin qr_{ij}}{q} dq \right\}, \quad (68)$$

$$U_c = \frac{ze^2}{2\varepsilon_0} \sum_{k=1}^4 \left[ \frac{z_b(\tau_{jk})}{\left[\frac{1}{2}\tau_{jk} + r_{ij}\right]} + \frac{z_b(\tau_{ik})}{\left[\frac{1}{2}\tau_{ik} - r_{ij}\right]} \right] + \frac{e^2}{4\varepsilon_0} \sum_{k,k'} \frac{z_b(\tau_{ik})z_b(\tau_{jk})}{\left[\frac{1}{2}\tau_{ik'} - \frac{1}{2}\tau_{jk} - r_{ij}\right]}, \quad (69)$$

где  $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ ;  $\tau_{ik} = |\vec{r}_k - \vec{r}_i|$ ;  $z_1 = z(1 + \alpha_f)$  – эффективная валентность;  $v^0$  – атомный объем;  $\omega_o(q)$  – форм-фактор псевдопотенциала ионного остова;  $\varepsilon(q)$  – функция диэлектрического экранирования;  $f(q)$  – функция, определяющая обменно-корреляционные поправки,

$z_b(\tau) = z_b^o + \frac{\eta_1(\tau - \tau_o)}{\tau_o} + \frac{\eta_2(\tau - \tau_o)^2}{\tau_o^2} + \dots$   $z_b^o = -\frac{2}{\varepsilon_o}$  – величина заряда на недеформированной связи, длина которой равна  $\tau_o$ ;  $\tau$  – длина деформированной связи.  $\eta_1 = -6\frac{\dot{\varepsilon}_o}{\varepsilon_o^2}$ ,  $\dot{\varepsilon}_o = N\left(\frac{\partial\varepsilon_o}{dN}\right)_T$  – гидростатическая производная.

Потенциал Стиллинджера – Вебера представляется в виде суммы вкладов одно-, двух-, трех- и т.д. частичных взаимодействий:

$$U = \sum_i U_1(i) + \sum_{i,j(i<j)} U_2(ij) + \sum_{i,j,k(i<j<k)} U_3(i,j,k) + \dots + \sum V_n(1,2,\dots,N). \quad (70)$$

Потенциал Циглера:

$$U(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{ij}} \sum_{k=1}^4 c_k e^{-\frac{b_k r_{ij}}{a_o}}, \quad (71)$$

где  $c_k$ ,  $b_k$  – константы;  $a_o$  – длина экранирования.

В современной физике твердого тела также эффективно «работают» потенциалы Китинга, Кара – Паринелло, Бисваса – Хаманна, Хора – Дас–Сарма, Пирсона – Такаи – Гализиогла (Halisijglu) – Тиллера (РТНТ), Хейне – Абаренкова – Анималу.

### 3. Симметрия и свойства кристаллов

Рассмотрим систему упорядоченно расположенных атомов как специфическое пространство, в котором протекают различные физические процессы (движение электронов, распространение электромагнитных и акустических волн, теплопередача и др.). Пусть  $V(\vec{r})$  является потенциальной энергией электрона в идеальном кристалле. При его смещении на вектор

$$\vec{a}_k = k_1 \vec{a}_1 + k_2 \vec{a}_2 + k_3 \vec{a}_3, \quad (72)$$

(где  $\vec{a}_i$  – трансляционные векторы решетки;  $k_i$  – целые числа,  $i = 1, 2, 3$ ) должно соблюдаться условие

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{a}_k). \quad (73)$$

Из выражения (73) следует, что точка  $\vec{r} + \vec{a}_k$  физически эквивалентна точке  $\vec{r}$ . Очевидно, что это свойство кристалла является следствием периодического расположения атомов в решетке.

Формулу (72) можно рассматривать как множество векторов, определяющих узлы кристаллической решетки. На данном множестве в качестве бинарной операции «умножения» (см. определение группы) введем геометрическое сложение векторов  $\vec{a}_k$ . Очевидно, что любой новый вектор, полученный сложением двух других, принадлежит множеству (72). Элементом, обратным  $\vec{a}_k$ , является вектор  $(-\vec{a}_k)$ . Единичный элемент группы  $E = \vec{a}_0 = 0$ . Такая группа называется группой трансляции. Введем оператор трансляции  $\hat{F}(\vec{c})$ , который перемещает пространство на вектор  $\vec{c}$ . Очевидно, что в результате такой трансляции координаты всех точек изменятся на  $\vec{c}$ . Оператор  $\hat{F}(\vec{c})$  определим из условия:

$$\hat{F}(\vec{c})\varphi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r} + \vec{c}), \quad (74)$$

где  $\varphi(\vec{r})$  – некоторая функция координат.

Для того чтобы получить явный вид оператора трансляции  $\hat{F}(\vec{c})$ , разложим  $\varphi(\vec{r} + \vec{c})$  в ряд Тейлора в точке  $\vec{r}$ :

$$\varphi(\vec{r} + \vec{c}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n \varphi(\vec{r})}{d\vec{r}^n} \vec{c}^n. \quad (75)$$

В скалярном произведении векторов  $\frac{d^n \varphi(\vec{r})}{d\vec{r}^n}$  и  $\vec{c}^n$  поменяем местами сомножители (так как  $\vec{c}$  от  $\vec{r}$  не зависит) и вынесем  $\varphi(\vec{r})$  за скобки:

$$\varphi(\vec{r} + \vec{c}) = \left( \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \vec{c}^n \vec{\nabla}^n \right) \varphi(\vec{r}), \quad (76)$$

где  $\vec{\nabla} = \frac{d}{d\vec{r}}$ .

Так как  $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} x^n$ , то можно записать

$$\hat{F}(\vec{c}) = e^{\vec{c}\vec{\nabla}}. \quad (77)$$

Если взять, например, волновую функцию  $\psi(\vec{r})$  электрона в периодическом поле кристаллической решетки, то можно записать

$$\mathcal{F}(\vec{c})\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{c}}\psi(\vec{r}), \quad (78)$$

где  $\vec{k}$  – волновой вектор электрона.

Комбинация (или совмещение) трансляционной и точечной симметрии приводит к тому, что из множества решеток, обладающих точечной симметрией, трансляционная симметрия «выбирает» только семь видов (сингоний). Этим сингониям соответствуют 14 типов простых решеток, называемых решетками Браве. Более сложные решетки, которыми обладает большинство кристаллических веществ в конденсированном состоянии, имеют симметрию ниже, чем указанные решетки Браве. Такие решетки получаются дополнительным заполнением элементарной ячейки простой решетки атомами. Очевидно, что группа, описывающая такую решетку, будет подгруппой сингонии простой решетки. В самом общем случае кристалл есть совокупность нескольких решеток Браве, вставленных одна в другую и повернутых друг относительно друга на определенные углы. В этой связи симметрия элементарной ячейки будет отличаться от симметрии соответствующей решетки Браве. Анализ показывает, что таких подгрупп будет 32 и они называются классами. Следует отметить, что каждый класс представляет собой подгруппу нескольких сингоний. Введение дополнительных элементов симметрии (винтовые оси, плоскости зеркального скольжения) приводит к окончательному «расщеплению» классов на 230 пространственных групп (табл. 2).

Таблица 2

Сингонии	Решетки Браве	Классы	Полное число пространственных групп
1	2	3	4
Триклинная	Триклинная	2	2
1	2	3	4
Моноклинная	Простая моноклинная, двухгранецентрированная, моноклинная	3	13

Окончание табл. 2

1	2	3	4
Ромбическая или ортогональная	Простая ромбическая, двухгранцентрированная ромбическая, центрированная ромбическая, объемно центрированная ромбическая	3	59
Тетрагональная или квадратная	Простая тетрагональная, объемно центрированная тетрагональная	7	68
Ромбическая или тригональная	Тригональная	5	25
Гексагональная	Гексагональная	7	27
Кубическая	Простая кубическая, гранцентрированная кубическая, объемно центрированная кубическая	5	36
Всего: 7	14	32	230

Наинизшей симметрией обладает триклинная решетка, основные векторы которой  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  имеют различную длину. Кроме того, все углы между ними также различны. У этой сингонии отсутствует как вращательная, так и зеркальная симметрия. Возможен случай, когда векторы  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  одинаковы и углы между ними равны. Такая решетка называется ромбоэдрической. Следующая сингония иллюстрируется моноклинной решеткой. У нее один из векторов перпендикулярен двум остальным. Кристаллическая решетка гексагональной сингонии имеет равные по величине векторы  $\vec{a}_1$  и  $\vec{a}_2$ . Вектор  $\vec{a}_3$ , как и в предыдущем случае, перпендикулярен  $\vec{a}_2$  и  $\vec{a}_3$ , угол между которыми составляет  $60^\circ$ . Следующая по возрастанию симметрии идет ромбическая решетка. У нее векторы  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  перпендикулярны друг другу, однако имеют различную длину. Если теперь два основных вектора, например  $\vec{a}_1$  и  $\vec{a}_2$ , равны, то образуется так называемая тетрагональная ячейка (углы между основными векторами, как и в предыдущем случае, прямые). Самой высокой симметрией обладает ку-

бическая ячейка, у которой длины перпендикулярных друг к другу основных векторов равны.

Важной характеристикой кристаллов является координационное число  $n_k$ , определяющее количество ближайших соседей атома. Ниже приведены значения  $n_k$  для простых кристаллических структур:

- 4 – алмаз;
- 6 – простая кубическая;
- 8 – объемно центрированная кубическая;
- 12 – гранецентрированная кубическая;
- 12 – гексагональная с плотной упаковкой.

В результате фазовых переходов, происходящих при внешних воздействиях (например, при изменении температуры), координационное число может изменяться. С уменьшением  $n_k$  объем, приходящийся на один атом, увеличивается. Так, например, при нагревании железа выше  $900^\circ\text{C}$  оно из объемно центрированной структуры ( $\alpha - \text{Fe}$ ) переходит в гранецентрированную кубическую структуру ( $\gamma - \text{Fe}$ ). До точки перехода при нагревании имело место тепловое расширение, как и следует из теории, однако при достижении температуры перехода образец внезапно сжимается, что связано с перестройкой атомов в конфигурацию с более плотной упаковкой.

Каждая элементарная ячейка характеризуется числом атомов  $n_a$ , входящих в нее. Величина  $n_a$  определяется количеством атомов, полностью находящихся внутри ячейки, и суммой частей атомов, расположенных в ее узлах и на гранях. Для некоторых структур значения  $n_a$  приведены ниже:

- 8 – алмаз;
- 4 – гранецентрированная кубическая;
- 2 – объемно центрированная кубическая;
- 2 – гексагональная с плотной упаковкой;
- 1 – простая кубическая.

Сложные кристаллы, состоящие из атомов различных элементов, характеризуются стехиометрическим соотношением компонент химического соединения. В твердых растворах одни узлы заняты атомами одного сорта, а другие – атомами другого. Эти вещества не являются химическими соединениями в точном смысле этого слова.

Симметрия кристалла оказывает существенное влияние на его физические свойства, причем симметрия физических свойств кристалла связана с его точечной группой симметрии. Симметрия какого-то физического свойства кристалла определяется симметрией тензорной поверхности, которая описывает это физическое свойство.

Как известно, тензор валентности  $s$  может быть определен полилинейной формой степени  $s$  как совокупность коэффициентов  $\alpha_{ijk\dots m}$ , имеющих  $s$  индексов и образующих соответствующую матрицу. Причем каждый индекс принима-

ет три значения. Так, например, билинейную форму  $f = f(\vec{x}, \vec{y})$  можно записать в следующем виде:

$$f = \mathfrak{a}_{ij} x_i y_j, \quad (79)$$

где коэффициенты  $\mathfrak{a}_{ij}$  образуют квадратичную матрицу третьего порядка или матрицу билинейной формы  $M$ :

$$M = \begin{pmatrix} \mathfrak{a}_{11} & \mathfrak{a}_{12} & \mathfrak{a}_{13} \\ \mathfrak{a}_{21} & \mathfrak{a}_{22} & \mathfrak{a}_{23} \\ \mathfrak{a}_{31} & \mathfrak{a}_{32} & \mathfrak{a}_{33} \end{pmatrix}. \quad (80)$$

Так как билинейная форма (79) является инвариантом при преобразовании базисов координат с матрицей косинусов  $\alpha_{i'i}$ , то элементы матрицы  $\mathfrak{a}_{ij}$  преобразуются по закону

$$\mathfrak{a}_{i'j'} = \alpha_{i'i} \alpha_{j'j} \mathfrak{a}_{ij}. \quad (81)$$

Симметричным тензорам можно дать также геометрическую интерпретацию. Возьмем, к примеру, тензор с компонентами  $\mathfrak{a}_{ij}$  и построим соответствующую ему билинейную форму  $\mathfrak{a}_{ij} x_i x_j$ . Рассмотрим множество векторов  $\vec{\mathfrak{a}}$ , выходящих из начала координат, концы которых лежат на поверхности, удовлетворяющей уравнению

$$\mathfrak{a}_{ij} x_i x_j = 1. \quad (82)$$

Это уравнение описывает так называемую характеристическую поверхность тензора  $\mathfrak{a}_{ij}$ . Как видно, для нашего конкретного случая - это поверхность второго порядка с центром симметрии в начале координат.

Для единичного тензора  $\delta_{ij}$  уравнение тензорной поверхности может быть записано следующим образом:

$$\delta_{ij} x_i x_j = 1. \quad (83)$$

Очевидно, что это уравнение тензорной поверхности единичного тензора представляет собой уравнение сферы единичного радиуса.

Можно определить также тензорную поверхность и для произвольного тензора, но описывать она будет только его симметричную часть.

Связь между симметрией кристалла и симметрией его физических свойств устанавливает принцип Неймана, который утверждает, что группа симметрии любого физического свойства кристалла будет включать в себя точечную группу симметрии кристаллической решетки. Определенные свойства симметрии могут быть приданы кристаллу с помощью внешнего воздействия. При этом у кристалла, находящегося под воздействием, будут те элементы симметрии, которые являются общими для кристалла без воздействия и воздействия в отсутствие кристалла. Это так называемый принцип Кюри.

### 3.1. Обратная решетка и элементы кристаллографии

Введем систему координат, оси которой  $\eta_i$  ( $i=1,2,3$ ) направлены вдоль трансляционных векторов  $\vec{a}_i$ . В общем случае эта система координат косоугольная, хотя для определенных типов кристаллических решеток она может быть и прямоугольной. Разложим периодическую функцию (73) в ряд Фурье:

$$V(\vec{r}) = \sum_{n_1, n_2, n_3 = -\infty}^{\infty} C_{n_1 n_2 n_3} e^{i2\pi \left( \frac{n_1 x}{a_1} + \frac{n_2 y}{a_2} + \frac{n_3 z}{a_3} \right)} = \sum_{\vec{b}} C_{\vec{b}} e^{i2\pi \vec{b} \vec{r}}, \quad (84)$$

где  $\vec{b} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$ .

Из условия периодичности следует, что

$$\sum_{\vec{b}} C_{\vec{b}} e^{i\vec{b} \vec{r}} e^{i\vec{b} \vec{a}_k} = \sum_{\vec{b}} C_{\vec{b}} e^{i\vec{b} \vec{r}}. \quad (85)$$

Для выполнения этого соотношения необходимо, чтобы  $e^{i\vec{b} \vec{a}_k}$  было равно 1:

$$e^{i\vec{b} \vec{a}_k} = 1. \quad (86)$$

Такое условие может быть выполнено только в том случае, если

$$\vec{b} \vec{a}_1 = 2\pi n_1, \quad \vec{b} \vec{a}_2 = 2\pi n_2, \quad \vec{b} \vec{a}_3 = 2\pi n_3,$$

где  $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Разложим вектор  $\vec{b}$  по векторам  $\vec{c}_1, \vec{c}_2$  и  $\vec{c}_3$  (где  $\vec{c}_1 = [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]$ ,  $\vec{c}_2 = [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]$ ,  $\vec{c}_3 = [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]$ ):

$$\vec{b} = u\vec{c}_1 + v\vec{c}_2 + \omega\vec{c}_3. \quad (87)$$

Множители  $u, v$  и  $\omega$  определим из условия (86):

$$\begin{aligned} \vec{b} \vec{a}_1 &= u\vec{c}_1 \vec{a}_1 + v\vec{c}_2 \vec{a}_1 + \omega\vec{c}_3 \vec{a}_1 = v\vec{c}_2 \vec{a}_1; \\ \vec{b} \vec{a}_2 &= u\vec{c}_1 \vec{a}_2 + v\vec{c}_2 \vec{a}_2 + \omega\vec{c}_3 \vec{a}_2 = \omega\vec{c}_3 \vec{a}_2; \\ \vec{b} \vec{a}_3 &= u\vec{c}_1 \vec{a}_3 + v\vec{c}_2 \vec{a}_3 + \omega\vec{c}_3 \vec{a}_3 = u\vec{c}_1 \vec{a}_3. \end{aligned} \quad (88)$$

Все остальные слагаемые, содержащие два одинаковых вектора, равны нулю. Очевидно, что равенство (86) удовлетворяется при условии

$$\begin{aligned} v\vec{c}_2 \vec{a}_1 &= 2\pi n_1; \\ \omega\vec{c}_3 \vec{a}_2 &= 2\pi n_2; \\ u\vec{c}_1 \vec{a}_3 &= 2\pi n_3, \end{aligned} \quad (89)$$

при этом  $\vec{c}_1 \vec{a}_3 = \vec{c}_2 \vec{a}_1 = \vec{c}_3 \vec{a}_2 = v_0$ ;  $v_0$  – объем элементарной ячейки, построенной на векторах  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ .

Из (89) получим

$$u = \frac{2\pi}{v_0} n_3, \quad v = \frac{2\pi}{v_0} n_1, \quad \omega = \frac{2\pi}{v_0} n_2. \quad (90)$$

Подставим (90) в (87):

$$\vec{b} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3, \quad (91)$$

где

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v_o} [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3], \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v_o} [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1], \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v_o} [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]. \quad (92)$$

Определенный таким образом вектор  $\vec{b}$  называется трансляционным вектором обратной решетки, и он удовлетворяет следующему соотношению:

$$\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j; \\ 2\pi & i = j. \end{cases} \quad (93)$$

Если теперь на векторах  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$ ,  $\vec{b}_3$  построить параллелепипед, то мы получим элементарную ячейку обратной решетки, объем которой  $\vec{b}_1 [\vec{b}_2 \times \vec{b}_3]$  равен  $\frac{(2\pi)^3}{v_o}$  и имеет размерность  $m^{-3}$ .

### О кристаллографических плоскостях и направлениях в кристаллах

Любая кристаллическая система характеризуется плоскостями и направлениями. Плоскость, проходящая через узлы кристаллической решетки, называется кристаллографической плоскостью. В произвольной системе координат (косоугольной, прямоугольной) уравнение плоскости имеет следующий вид:

$$\vec{p} \vec{r} = m, \quad (94)$$

где  $\vec{r}$  – радиус-вектор произвольной точки плоскости;  $\vec{p}$  – вектор, перпендикулярный плоскости;  $m$  – число.

Если проекции вектора  $\vec{p}(h, k, l)$  и число  $m$  имеют целочисленные значения, то уравнение (94) определяет бесчисленное множество целочисленных решений.

Пусть в уравнении (94)  $y = z = 0$ . Тогда  $x = \frac{m}{h}$  – координата точки, в которой плоскость пересекает ось  $x$ . Аналогично можно получить, что по осям  $y$  и  $z$  соответствующие плоскости отсекают отрезки  $\frac{m}{k}$  и  $\frac{m}{l}$ .

Если числа  $h$ ,  $k$  и  $l$  разделить на их общий наибольший делитель, то полученные числа (мы их опять обозначим  $h$ ,  $k$  и  $l$ ) полностью определяют направление (или ориентацию) плоскости и называются индексами Миллера кристаллической плоскости. Как правило, они пишутся в круглых скобках:  $(hkl)$ . На рис. 3 приведены примеры плоскостей (100), (110) и (111). Совокупность физически эквивалентных плоскостей обозначается символом  $\{hkl\}$ .

Вдоль данного конкретного направления в кристалле, проходящего через совокупность атомов, построим вектор  $\vec{A}$ , проекции которого на оси ко-

ординат составляют  $A_1, A_2, A_3$ . Если величины  $\frac{A_1}{a_1}, \frac{A_2}{a_2}, \frac{A_3}{a_3}$  являются наименьшими из возможных целых чисел, то такое направление в кристалле обозначается  $[m, n, l]$ , где  $m = \frac{A_1}{a_1}; n = \frac{A_2}{a_2}; l = \frac{A_3}{a_3}$ . Физически эквива-

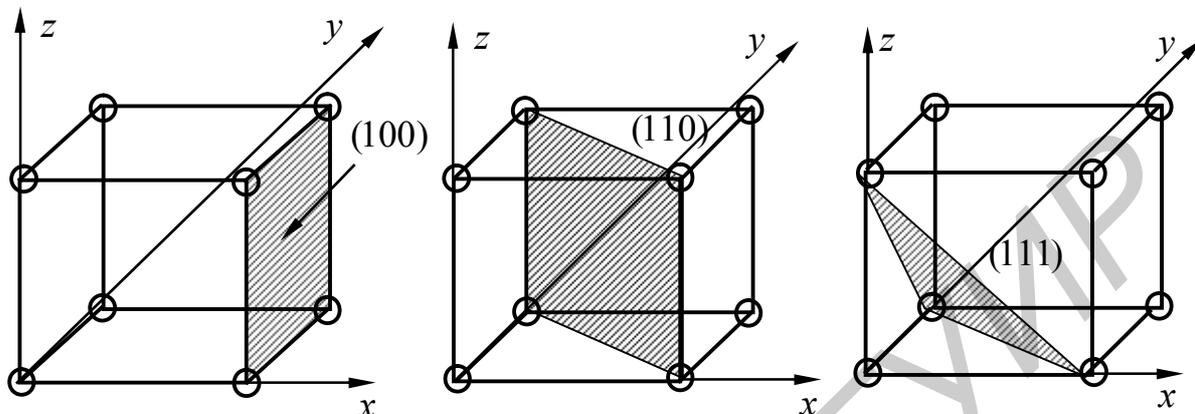


Рис. 3

лентные направления в кристалле обозначаются  $\langle mnl \rangle$ . Здесь  $m$  не смешивать с  $m$  в формуле (94).

### 3.2. Описание движения электронов в кристаллическом пространстве

Как известно, физическая величина  $F$  сохраняется (или является интегралом движения), если она явно не зависит от времени и соответствующий ей оператор  $\hat{F}$  коммутирует с оператором Гамильтона  $\hat{H}$ :

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \left[ \hat{H}, \hat{F} \right] = \frac{1}{i\hbar} \left( \hat{F}\hat{H} - \hat{H}\hat{F} \right) = 0. \quad (95)$$

Свойства симметрии кристаллического пространства также должны приводить к существованию сохраняющихся физических величин. Так, например, для обычного пространства из его однородности следует закон сохранения импульса; закон сохранения энергии является следствием однородности времени; свойство изотропности пространства лежит в основе сохранения момента импульса. В связи с этим потребуем сохранения в симметричном пространстве кристалла величины, аналогичной импульсу-квазиимпульсу.

Так как движение электрона в кристалле происходит не в свободном пространстве, а в потенциальном поле решетки, то к обычному оператору импульса  $-i\hbar\vec{\nabla}$  должна быть некоторая добавка, которая будет стремиться к нулю при соответствующем стремлении к нулю внутрикристаллического поля  $V(\vec{r})$  (т.е. при переходе к обычному «пустому» пространству). Соответствующий

анализ показывает, что оператор квазиимпульса  $\hat{P}$  может быть представлен в следующем виде:

$$\hat{P} = -i\hbar\vec{\nabla} + i\hbar[\vec{\nabla} \ln \varphi(\vec{r})], \quad (96)$$

где  $\varphi(\vec{r})$  – амплитуда волны Блоха ( $\psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$ ).

Функция  $\varphi(\vec{r})$  имеет период потенциального поля  $V(\vec{r})$ . Блоховская функция, как известно, является решением уравнения Шредингера для движения электрона в периодическом поле кристаллической решетки.

Квазиимпульс (96), как и обычный импульс, может быть выражен через квазиволновой вектор  $\vec{k}$  (в дальнейшем для кристаллического пространства будем называть его просто волновым вектором):

$$\vec{P} = \hbar\vec{k}. \quad (97)$$

Для оператора Гамильтона  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  ( $\hat{T}$  – оператор кинетической энергии) и оператора квазиимпульса  $\hat{P}$  можно получить

$$\hat{P}\hat{H} - \hat{H}\hat{P} = 0. \quad (98)$$

Из (98) и (95) следует, что

$$\frac{d\hat{P}}{dt} = 0. \quad (99)$$

Таким образом, квазиимпульс  $\vec{P}$  является сохраняющейся величиной. Если на периодическое поле  $V(\vec{r})$  решетки наложить некоторое дополнительное поле  $V_1(\vec{r})$ , которое не обладает свойством периодичности, то оператор Гамильтона запишется следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_1. \quad (100)$$

В этом случае

$$\frac{d\hat{P}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \left( \hat{P}\hat{H} - \hat{H}\hat{P} \right) = -\vec{\nabla}V_1 = \vec{F}, \quad (101)$$

где  $\vec{F}$  – сила, действующая на электрон со стороны поля  $V_1$ .

Таким образом, при наличии неперiodического поля (определенным образом распределенные дефекты, деформированные участки, внешние воздействия, изменяющие структуру кристалла, и т.п.) импульс не сохраняется, а его изменение связано с действием поля  $V_1$ , обусловленного любым нарушением периодического поля кристалла.

Очевидно, что энергия электрона должна быть четной функцией квазиимпульса или в соответствии с (97) – волнового числа  $\vec{k}$ . Вид функции  $E(\vec{k})$  может быть найден по известной процедуре при решении уравнения Шредингера. Находясь в потенциальном ящике в кристаллической решетке с периодически

меняющейся потенциальной энергией  $V(\vec{r})$ , электрон может иметь как максимальное, так и минимальное значение энергии. На зависимости  $E(\vec{k})$  имеется множество экстремальных точек, число которых определяется симметрией потенциальной энергии  $V(\vec{r})$ . Уравнение  $E(\vec{k}) = const$  определяет изоэнергетическую поверхность.

Рассмотрим поведение функции  $E(\vec{k})$  вблизи экстремальной точки  $\vec{k} = \vec{k}_o$ , разложив  $E(\vec{k})$  в ряд Тейлора:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_o) + \left. \frac{dE(\vec{k})}{d\vec{k}} \right|_{\vec{k}_o} (\vec{k} - \vec{k}_o) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E(\vec{k})}{d\vec{k}^2} \right|_{\vec{k}_o} (\vec{k} - \vec{k}_o)^2 + \dots$$

В точке экстремума  $\left. \frac{dE(\vec{k})}{d\vec{k}} \right|_{\vec{k}_o} = 0$  и поэтому

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_o) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E(\vec{k})}{d\vec{k}^2} \right|_{\vec{k}_o} (\vec{k} - \vec{k}_o)^2 + \dots \quad (102)$$

Компоненты вектора  $\frac{dE}{d\vec{k}}$  находятся как  $\frac{\partial E}{\partial k_x}$ ,  $\frac{\partial E}{\partial k_y}$ ,  $\frac{\partial E}{\partial k_z}$ . Компоненты тензора

$\frac{d^2 E}{d\vec{k}^2}$  определяются из выражений  $\frac{d}{d\vec{k}} \frac{\partial E}{\partial k_x}$ ,  $\frac{d}{d\vec{k}} \frac{\partial E}{\partial k_y}$ ,  $\frac{d}{d\vec{k}} \frac{\partial E}{\partial k_z}$  и представляют девять элементов тензора второго ранга.

Перепишем (102) для квазиимпульса  $\vec{P}$ :

$$E(\vec{P}) = E(\vec{P}_o) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E}{d\vec{P}^2} \right|_{\vec{P}_o} (\vec{P} - \vec{P}_o)^2 + \dots \quad (103)$$

Обозначим величину  $\frac{d^2 E}{d\vec{P}^2}$  через  $\frac{1}{m^*}$ , тогда формула (103) переписется в следующем виде:

$$E(\vec{P}) = E_o + \frac{(\vec{P} - \vec{P}_o)^2}{2m^*}. \quad (104)$$

В этом разделе мы не будем указывать индекс «e» у массы электрона по причине ее тензорного характера. Формула (104) по форме аналогична выражению для кинетической энергии свободной частицы с импульсом  $(\vec{P} - \vec{P}_o)$  и массой  $m^*$ .

Масса  $m^*$  называется эффективной массой и определяется тензором, обратным  $\frac{1}{m^*}$ , из условия

$$(m^*) = \left( \frac{1}{m^*} \right)^{-1}, \quad (105)$$

$$\text{где } \left( \frac{1}{m^*} \right) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial P_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial P_x P_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial P_x P_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial P_y P_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial P_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial P_y P_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial P_z P_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial P_z P_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial P_z^2} \end{pmatrix}. \quad (106)$$

Для простоты часто рассматривают диагональный тензор эффективной массы. К диагональному виду симметричную матрицу (106) можно привести путем ортогонального преобразования  $A = \alpha_{i'i}$  базиса системы координат  $\vec{e}_i$ :

$$\vec{e}_{i'} = \alpha_{i'i} \vec{e}_i, \quad (107)$$

где  $\vec{e}_{i'}$  – новый базис.

Тогда для диагональной матрицы  $(m^*)'$  можно записать

$$(m^*)' = A(m^*)A^{-1}. \quad (108)$$

Новый ортонормированный базис, в котором матрица  $(m^*)$  будет иметь диагональный вид, находится путем нормирования собственных векторов этой матрицы. Для нахождения ее собственных векторов составим характеристическое (или вековое) уравнение

$$\begin{vmatrix} m_{11}^* - \lambda & m_{12}^* & m_{13}^* \\ m_{21}^* & m_{22}^* - \lambda & m_{23}^* \\ m_{31}^* & m_{32}^* & m_{33}^* - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (109)$$

где  $\lambda$  – собственные значения.

Из (109) следует:

$$\prod_{i=1}^3 (m_{ii}^* - \lambda) + B\lambda + C = 0, \quad (110)$$

где  $B = m_{23}^* m_{32}^* + m_{12}^* m_{21}^* + m_{13}^* m_{31}^*$ ,  $C = m_{12}^* m_{23}^* m_{31}^* - m_{11}^* m_{23}^* m_{32}^* - m_{12}^* m_{21}^* m_{33}^* + m_{13}^* m_{32}^* m_{21}^* - m_{13}^* m_{31}^* m_{22}^*$ .

Из решения (110) в общем случае получим собственные значения  $\lambda^{(1)}$ ,  $\lambda^{(2)}$ ,  $\lambda^{(3)}$ . Запишем в пространстве волнового вектора систему уравнений, из которой определяются координаты  $\vec{k}^{(i)}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) собственных векторов нашей задачи:

$$\begin{aligned}
(m_{11}^* - \lambda)k_1 + m_{12}^*k_2 + m_{13}^*k_3 &= 0; \\
m_{21}^*k_1 + (m_{22}^* - \lambda)k_2 + m_{23}^*k_3 &= 0; \\
m_{31}^*k_1 + m_{32}^*k_2 + (m_{33}^* - \lambda)k_3 &= 0.
\end{aligned} \tag{111}$$

В (111) вместо  $\lambda$  подставим величину  $\lambda^{(1)}$ . Решая систему уравнений (111) для этого случая, получим координаты собственного вектора  $\vec{k}^{(1)} = (k_x^{(1)}, k_y^{(1)}, k_z^{(1)})$ .

Соответствующий базисный вектор

$$\vec{e}_{1'} = \frac{\vec{k}^{(1)}}{|\vec{k}^{(1)}|}. \tag{112}$$

При подстановке в (111) значения  $\lambda^{(2)}$  аналогично получим собственный вектор  $\vec{k}^{(2)} = (k_x^{(2)}, k_y^{(2)}, k_z^{(2)})$ . Соответствующий орт

$$\vec{e}_{2'} = \frac{\vec{k}^{(2)}}{|\vec{k}^{(2)}|}. \tag{113}$$

По такой же процедуре, подставляя в (111) значение  $\lambda^{(3)}$ , определим собственный вектор  $\vec{k}^{(3)}$  и соответственно орт  $\vec{e}_{3'}$ :

$$\vec{e}_{3'} = \frac{\vec{k}^{(3)}}{|\vec{k}^{(3)}|}. \tag{114}$$

$\vec{e}_{3'}$  можно определить так же, как  $[\vec{e}_{1'} \times \vec{e}_{2'}]$ .

Обозначим модули собственных векторов  $\vec{k}^{(i)}$ :

$$|\vec{k}^{(1)}| = \xi_1^{-1}, \quad |\vec{k}^{(2)}| = \xi_2^{-1}, \quad |\vec{k}^{(3)}| = \xi_3^{-1}.$$

Тогда матрицу ортогонального преобразования (107)  $A = (\alpha_{i'i})$  запишем следующим образом:

$$A = (\alpha_{i'i}) = \begin{pmatrix} \xi_1 k_x^{(1)} & \xi_1 k_y^{(1)} & \xi_1 k_z^{(1)} \\ \xi_2 k_x^{(2)} & \xi_2 k_y^{(2)} & \xi_2 k_z^{(2)} \\ \xi_3 k_x^{(3)} & \xi_3 k_y^{(3)} & \xi_3 k_z^{(3)} \end{pmatrix}. \tag{115}$$

Подставляя (115) в (108) и произведя соответствующие операции перемножения матриц, получим

$$(m^*)' = \begin{pmatrix} m_1^* & 0 & 0 \\ 0 & m_2^* & 0 \\ 0 & 0 & m_3^* \end{pmatrix}. \tag{116}$$

Нелишним здесь будет также выяснить вопрос о том, как из произвольной матрицы  $M$  получить обратную ей матрицу  $M^{-1}$  (т.е. в конкретном случае, как из матрицы (106) получить матрицу (105)). Для этого приведем некоторые сведения из высшей алгебры.

Квадратная матрица называется вырожденной, если ее определитель равен нулю. И для такой матрицы обратной не существует. Возьмем невырожденную матрицу  $M$   $n$ -го порядка, определитель которой  $|M|$  равен  $\beta$ .

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & \dots & m_{1n} \\ m_{21} & m_{22} & \dots & m_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_{n1} & m_{n2} & \dots & m_{nn} \end{pmatrix}. \quad (117)$$

Для этой матрицы можно составить матрицу  $M^+$ , элементы которой являются алгебраическими дополнениями к элементам матрицы  $M$ :

$$M^+ = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{21} & \dots & M_{n1} \\ M_{12} & M_{22} & \dots & M_{n2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{1n} & M_{2n} & \dots & M_{nn} \end{pmatrix}. \quad (118)$$

Алгебраическое дополнение к элементу  $a_{ij}$  стоит на пересечении  $j$ -й строки и  $i$ -го столбца. Матрица  $M^+$  называется присоединенной матрицей к матрице  $M$ . Обратную матрицу  $M^{-1}$  для матрицы  $M$  можно получить из следующего выражения:

$$M^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{M_{11}}{\beta} & \frac{M_{21}}{\beta} & \dots & \frac{M_{n1}}{\beta} \\ \frac{M_{12}}{\beta} & \frac{M_{22}}{\beta} & \dots & \frac{M_{n2}}{\beta} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{M_{1n}}{\beta} & \frac{M_{2n}}{\beta} & \dots & \frac{M_{nn}}{\beta} \end{pmatrix}. \quad (119)$$

Введение эффективной массы  $m^*$  позволяет пользоваться уравнениями для частицы, движущейся в свободном пространстве. Кристалл со всеми его элементами симметрии и спецификой потенциального поля  $V(\vec{r})$  «вбирает» в себя эффективная масса  $m^*$ .

Скорость движения  $\vec{v}$  электрона в кристалле можно определить как

$$\vec{v} = \frac{1}{m^*} (\vec{P} - \vec{P}_0). \quad (120)$$

Ускорение  $\vec{a}$  соответственно имеет вид

$$\vec{a} = \frac{1}{m^*} \vec{F}, \quad (121)$$

где  $\vec{F}$  определяется формулой (101).

Следует заметить, что эти выражения справедливы до тех пор, пока энергия квадратично зависит от квазиимпульса (96).

Еще раз подчеркнем, что введение эффективной массы позволило описывать движение частиц в кристаллическом пространстве с помощью известных уравнений классической физики (120), (121) для свободной частицы, хотя сущность используемых здесь понятий (в частности эффективная масса) носит квантово-механический характер.

Здесь следует отметить некоторые особенности такого подхода:

1. Ускорение сообщается электрону только внешней силой. Внутреннее поле не приводит к изменению состояния электрона, однако оно влияет на его динамические свойства (эффективная масса  $m^*$ ) при действии внешних сил.

2. В общем случае вектор ускорения не совпадает по направлению с вектором силы, так как эффективная масса  $m^*$  является тензором второго ранга.

3. Эффективную массу  $m^*$  мы определяем в окрестности минимума энергии, в связи с чем она положительна. Однако если частица находится в окрестности максимума энергии, то эффективная масса будет отрицательной и в этом случае ускорение направлено против силы. Если эта сила вызвана электрическим полем, то ускорение будет направлено **по полю**. Такую ситуацию можно представить как движение положительно заряженного электрона с положительной эффективной массой. В этом случае говорят о движении дырки в электрическом поле.

### 3.3. Зоны Бриллюэна, ячейка Вигнера – Зейтца

Выше уже отмечалось, что движение электрона в кристалле описывается волновой функцией Блоха:

$$\psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (122)$$

которая представляет собой модулированную с периодом внутрикристаллического поля плоскую волну. Очевидно, что при трансляции на вектор  $\vec{a}_k$  волновая функция (122) не должна измениться, т.е.

$$\psi(\vec{r} + \vec{a}_k) = \psi(\vec{r}), \quad (123)$$

что свидетельствует об эквивалентности физических состояний в этих точках пространства. Из (123) следует, что

$$e^{i\vec{k}\vec{a}_k} = 1. \quad (124)$$

Сравнивая (124) и (86) и повторяя рассуждения о формировании обратной решетки, можно говорить о пространстве волнового вектора  $\vec{k}$ . Очевидно, что в этом пространстве состояния, характеризуемые векторами  $\vec{k}$  и  $\vec{k} + \vec{b}$ , где  $\vec{b}$  определяется формулой (91), физически эквивалентны. Из этого, в частности, следует, что энергии электронов, обладающих такими волновыми числами, будут

одинаковы:

$$E(\vec{k} + \vec{b}) = E(\vec{k}). \quad (125)$$

Для обратной решетки в пространстве волнового вектора, как и в случае прямой решетки, также можно построить элементарную ячейку, повторением которой оказывается возможным образовать «обратный» кристалл.

Если любой узел обратной решетки взять в качестве начала координат, то вокруг него можно построить так называемую ячейку Вигнера – Зейтца. Для этого начало координат соединим отрезками прямых линий с ближайшими узлами решетки. Через середины этих отрезков проведем перпендикулярные к ним плоскости. В результате получим некоторый многогранник, ограниченный этими плоскостями и являющийся элементарной ячейкой обратной решетки.

С другой стороны, совокупность физически различных точек (состояний) обратного пространства можно ограничить следующими условиями:

$$\begin{aligned} -\pi &\leq \vec{k}\vec{a}_1 \leq \pi; \\ -\pi &\leq \vec{k}\vec{a}_2 \leq \pi; \\ -\pi &\leq \vec{k}\vec{a}_3 \leq \pi. \end{aligned} \quad (126)$$

Такой параллелепипед в  $\vec{k}$ -пространстве называется первой зоной Бриллюэна. Так же как и ячейка Вигнера – Зейтца, он содержит в себе начало координат. Первая зона Бриллюэна и ячейка Вигнера – Зейтца эквивалентны друг другу и определяются только симметрией кристаллической решетки. Следует отметить, что впервые решетка Вигнера – Зейтца, обладающая всей симметрией кристалла, была построена для прямой решетки.

Для чего вводится абстрактное обратное  $k$ -пространство? В общем случае переходы из прямого пространства в обратное и наоборот есть не что иное, как Фурье-преобразования. Оказывается, что описание физических процессов в обратном пространстве можно осуществить более простыми математическими способами, чем в прямом. Так, например, решение дифференциального уравнения Шредингера для электрона, движущегося в сложном потенциальном рельефе кристалла, в прямом пространстве аналитически невозможно. Однако при переходе в обратное  $k$ -пространство из этого уравнения получается система алгебраических уравнений. Путем Фурье-преобразований решения этой системы переводятся в прямое пространство.

## 4. Физические свойства твердых тел

Пространственная структура потенциальной энергии взаимодействия атомов и специфика группы симметрии, характеризующей данный кристалл, определяют в основном его физические свойства. Это связано с тем, что симметрия сил, действующих между атомами, приводит к определенной симметрии в расположении атомов в решетке. Так, например, сферически симметричные атомы восьмой группы таблицы Менделеева при кристаллизации образуют плотно упакованную гранецентрированную кубическую структуру. Несимметричные молекулы органических веществ формируются в структуры более низкой симметрии. Как указывалось выше, симметрия кристаллов и их физические свойства тесно связаны. К физическим свойствам твердых тел можно отнести электропроводность, теплопроводность, упругие, оптические и магнитные свойства.

### 4.1. Упругие свойства твердых тел

При приложении внешних сил или изменении внутреннего состояния (при нагревании, радиационном облучении и других воздействиях) расстояние между атомами решетки изменяется и тело переходит в термодинамически неравновесное состояние. В связи с нарушением равновесия в твердом теле возникают силы, стремящиеся вернуть его в исходное состояние. Эти внутренние силы в расчете на единицу площади называются внутренними напряжениями. На микроскопическом уровне они имеют электростатическую природу, но будучи «проинтегрированными» по макроскопическому объему «становятся» упругими, приобретая свой собственный статус. Микроскопические законы взаимодействия между атомами в их совокупности (твердое тело) определяют макроскопические физические свойства. С другой стороны, исследование макроскопических свойств может дать информацию о природе междучастичных взаимодействий в решетке.

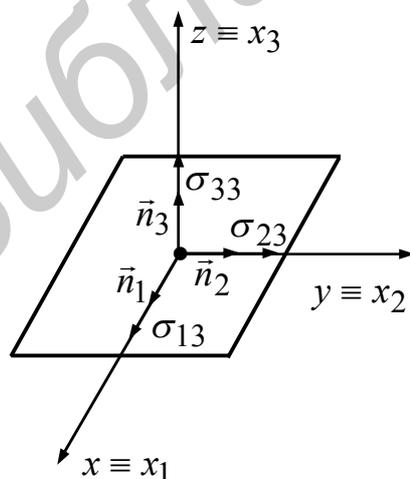


Рис. 4

Напряжения в твердом теле в общем случае характеризуются тензором напряжений  $\sigma_{ij}$ . Индекс  $i$  здесь относится к конкретному координатному направлению силы (1 – вдоль оси  $x$ , 2 – вдоль оси  $y$ , 3 – вдоль оси  $z$ ). Индекс  $j$ , в свою очередь, определяет координатное направление нормали к площадке, на которую действует сила (рис. 4).

Компоненты тензора  $\sigma_{ii}$ , действующие вдоль координатных осей, называются диагональными или нор-

мальными. Когда  $i \neq j$  – это касательные или сдвиговые напряжения, действующие в плоскости площадки. Положительными нормальными напряжениями называются напряжения растяжения. Сдвиговые деформации считаются положительными, если в процессе деформации происходит уменьшение угла между линейными элементами, выделенными в недеформированном кристалле. Причем эти линейные элементы параллельны координатным осям системы координат.

Тензор напряжений определяется через термодинамические характеристики кристалла:

$$\sigma_{ij} = \left( \frac{\partial f}{\partial u_{ij}} \right)_T, \quad (127)$$

где  $f$  – свободная энергия единицы объема кристалла;  $u_{ij}$  – тензор деформации,

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right).$$

В рамках линейной теории упругости свободную энергию деформированного кристалла можно представить через  $u_{ij}$ :

$$f = \frac{1}{2} \sigma_{ij} u_{ij}. \quad (128)$$

Если компоненты вектора смещения  $u_i$  являются линейными функциями координат, то такие деформации называются однородными:

$$u_i = u_{ij} x_j, \quad (129)$$

где  $u_i = x'_i - x_i$ ,  $x_i$  – координаты точки тела до деформации;  $x'_i$  – координаты той же точки после деформации.

Тензор  $u_{ij}$  в общем случае несимметричен и по известной процедуре может быть представлен в виде суммы симметричной  $l_{ij}$  и несимметричной  $\omega_{ij}$  частей:

$$u_{ij} = l_{ij} + \omega_{ij}, \quad (130)$$

причем

$$l_{ij} = l_{ji} = \frac{1}{2}(u_{ij} + u_{ji}); \quad (131)$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} - u_{ji}) = -\omega_{ji}. \quad (132)$$

Деформации как таковые описываются тензором  $l_{ij}$ .

Объемная деформация  $\Delta V / V$  может быть определена как

$$\Delta V / V = \sum_{i=1}^3 l_{ii}. \quad (133)$$

Из формулы (127) следует, что если величину  $f$  разлагать в ряд по степеням  $u_{ij}$ , то в разложении должны отсутствовать линейные члены. С другой сто-

роны, все слагаемые ряда должны быть скалярами. Если ограничиться членами второго порядка, то скалярными могут быть только два:  $u_{ii}^2$  и  $u_{ij}^2$ . В связи с этим можно записать

$$f = f_0 + \frac{\lambda}{2} u_{ii}^2 + \mu u_{ij}^2, \quad (134)$$

где  $\lambda$  и  $\mu$  – коэффициенты Ламэ.

Закон Гука для анизотропных материалов может быть записан в следующем виде:

$$\sigma_{ij} = \alpha_{ijkl} \cdot u_{kl}, \quad (135)$$

где  $\alpha_{ijkl}$  – упругие постоянные кристалла.

Для кристаллов существует в общем случае 36 коэффициентов  $\alpha_{ijkl}$ . Однако с учетом симметрии решетки их число значительно уменьшается. В результате этого оказывается возможным заменить индексы  $ij$  одним индексом  $m$ , а индексы  $kl$  – индексом  $n$ . Компоненты тензора  $\alpha_{ijke}$  переходят, таким образом, в компоненты матрицы  $\alpha_{mn}$ , где  $m$  и  $n$  принимают значения от 1 до 6. Упругие постоянные  $\alpha_{mn}$ , или их еще называют коэффициентами жесткости, в общем случае определяются из формулы

$$\alpha_{mn} = \frac{1}{v_0} \left\{ \frac{\partial^2 V_k}{\partial u_m \partial u_n} + \frac{\partial^2 A_k}{\partial u_m \partial u_n} \right\}, \quad (136)$$

где  $v_0$  – объем элементарной ячейки;  $V_k$  – потенциальная энергия кристалла;  $A_k$  – энергия колебаний атомов.

Каждый коэффициент  $\alpha_{mn}$  является мерой сопротивления кристалла нагрузке, приложенной в направлении  $m$ . В матричной форме закон Гука будет иметь следующий вид:

$$\sigma_m = \sum_{n=1}^6 u_n \alpha_{mn}. \quad (137)$$

Наиболее часто в расчетах встречаются модуль упругости Юнга  $E$  и модуль сдвига  $G$ . Для кристаллов кубической симметрии, используя коэффициенты  $\alpha_{mn}$ , можно записать:

$$E = (\alpha_{11} - \alpha_{12})(\alpha_{11} + 2\alpha_{12}) / (\alpha_{11} + \alpha_{12}), \quad (138)$$

$$G = \alpha_{44}.$$

При растяжении твердого тела его относительная деформация  $\varepsilon_l$  вдоль оси растяжения определяется как  $(l - l_0) / l_0$  (где  $l_0$  – исходная длина образца). Такого рода деформация, в свою очередь, приводит к изменению поперечных размеров образца. Пусть  $d_0$  – поперечный размер тела до деформации, а  $d$  – то же, после деформации. Тогда относительное поперечное изменение размера  $\varepsilon_d$  можно записать как  $(d - d_0) / d_0$ . Как показывает опыт, отношение  $\varepsilon_d / \varepsilon_l$  для данного материала имеет одно и то же значение, т.е. является характеристикой

данного конкретного материала. Величина  $\nu_o = -\varepsilon_d / \varepsilon_l$  называется коэффициентом Пуассона.

Используя коэффициенты  $\alpha_{ij}$ , можно записать

$$\nu_o = \alpha_{12} / (\alpha_{11} + \alpha_{12}). \quad (139)$$

Упругие характеристики изотропных твердых тел можно выразить через коэффициенты Ламэ:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}, \quad (140)$$

$$\nu_o = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}, \quad (141)$$

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu_o)}. \quad (142)$$

Модуль объемного сжатия  $K$  равен:

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu = \frac{E}{3(1 - 2\nu_o)}, \quad (143)$$

$$\nu_o = \frac{1}{2} \frac{3K - 2\mu}{3K + \mu}. \quad (144)$$

Рассмотрим энергетическую сторону процесса деформации. Для этого в деформируемом теле выделим куб, сторона основания которого равна  $a_K$ . На плоскость куба, перпендикулярную направлению растяжения, со стороны прилегающей к ней области действует сила  $f_n$ :

$$f_n = \sigma a_K^2 = E\varepsilon a_K^2. \quad (145)$$

В результате перемещения исходных точек куба на расстояние  $\Delta x$  совершается работа  $\Delta A$ :

$$\Delta A = E\varepsilon a_K^2 \Delta x, \quad (146)$$

причем  $\Delta x = a_K \Delta\varepsilon$ , где  $\Delta\varepsilon$  – деформация.

Полную работу  $A$  при изменении деформации от 0 до  $\varepsilon$  можно определить как

$$A = E a_K^3 \int_0^\varepsilon \varepsilon d\varepsilon = \frac{1}{2} a_K^3 E \varepsilon^2. \quad (147)$$

Это работа, которая была затрачена на деформацию элемента объема в виде куба со стороной  $a_K$ . В области действия закона Гука эта работа переходит в энергию упругой деформации  $U$  для выбранного объема. Плотность энергии упругой деформации  $\omega$  может быть определена из соотношения  $\frac{A}{a_K^3}$ :

$$\omega = \frac{\sigma^2}{2E} = \frac{1}{2} \varepsilon^2 E. \quad (148)$$

Полная энергия  $U$  определяется как интеграл от (148) по всему объему:

$$U = \int \omega dV. \quad (149)$$

При сдвиге за счет касательных (или скалывающих) напряжений происходит перемещение верхней плоскости относительно нижней (рис. 5). При

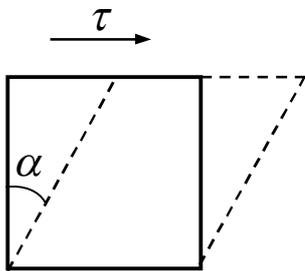


Рис. 5

малых деформациях такой процесс характеризуется углом  $\alpha$  (аналог деформации  $\varepsilon$  при сжатии или растяжении). При этом  $\tau = G\alpha$ .

Пусть на грань куба с ребрами  $a_K$  действует сила  $f_\tau = \tau a_K^2$ . Перемещение на величину  $\Delta x = a_K \alpha$  приводит к совершению работы

$\Delta A = f_\tau \Delta x = Ga_K^3 \alpha \Delta \alpha$  (при малых  $\alpha$ ). При изменении угла от нуля до  $\alpha$  совершается работа  $A$ , определяемая по формуле

$$A = \int_0^\alpha dA = \frac{1}{2} Ga_K^3 \alpha^2. \quad (150)$$

Соответствующая плотность энергии упругой деформации  $\omega = A/a_K^3$  может быть оценена из соотношения

$$\omega = \frac{1}{2} G \alpha^2. \quad (151)$$

### Определение модуля упругости Юнга

Теоретическое определение упругих характеристик кристаллов представляет собой актуальную, но весьма трудную задачу. Ниже будут приведены рассуждения, обобщение которых позволяет решить данную проблему. Определим модуль упругости Юнга кристалла, используя для этого потенциальную энергию парного взаимодействия. Возьмем, к примеру, потенциал Леннарда – Джонса (59)

$$U(r) = A_3(B_3 r^{-12} - r^{-6}). \quad (152)$$

Для удобства индексы  $i$  и  $j$  писать не будем.

Величину  $A_3$  можно оценить, зная экспериментально определенное значение энергии связи  $U_{св}$ . В свою очередь энергия связи для одного моля вещества может быть представлена как

$$U_{св} = -N_o U_{\min}, \quad (153)$$

где  $N_o$  – число Авогадро;  $U_{\min} = U(r)|_{r=a}$ ;  $a$  – межатомное расстояние.

Так как в положении равновесия (когда  $r = a$ ) сила, действующая на атом, равна нулю, то из условия  $\left. \frac{dU(r)}{dr} \right|_{r=a} = 0$  получим

$$B_3 = \frac{1}{2} a^6. \quad (154)$$

С учетом этого

$$U_{\min} = -\frac{A_3}{2} a^{-6}. \quad (155)$$

Из (153) и (155) следует, что

$$A_3 = \frac{2U_{cв} a^6}{N_o}. \quad (156)$$

Рассмотрим линейную (вдоль оси  $x$ ) цепочку атомов в кристалле, к концам которой приложены одинаковые по абсолютной величине растягивающие ее силы  $F$  (рис. 6).

В результате действия сил расстояние между атомами изменится от  $r = a$  до  $r = a + x$ . Очевидно, что величина  $x$  будет определяться не только взаимодействием атомов, расположенных вдоль оси  $x$  (слой  $j$ ), но и воздействием со стороны атомов в слоях  $i$  и  $k$ . Этот факт учтем введением параметра  $\mu_{ik}$  в формуле для потенциальной энергии (59)

$$U(r) = \mu_{ik} A_3 (B_3 r^{-12} - r^{-6}). \quad (157)$$

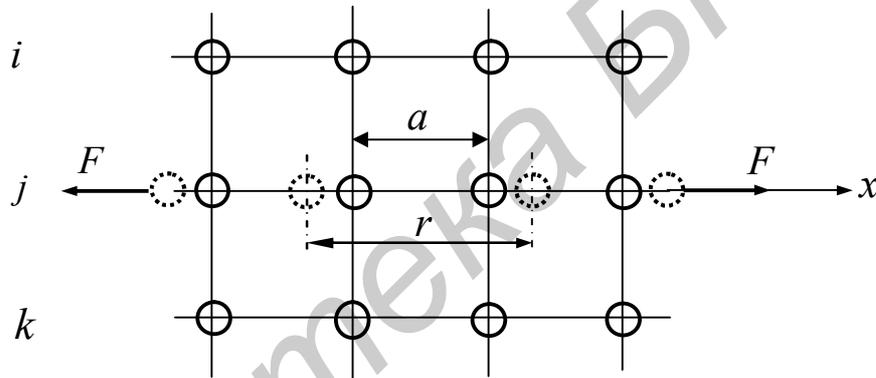


Рис. 6

Для ионных кристаллов величина  $\mu_{ik}$  имеет порядок  $5 \cdot 10^{-2}$ . Для повышения точности расчетов следовало бы различать также расстояние между атомами  $a_o$  в молекуле и  $a$  – между атомами в кристалле ( $a > a_o$ ).

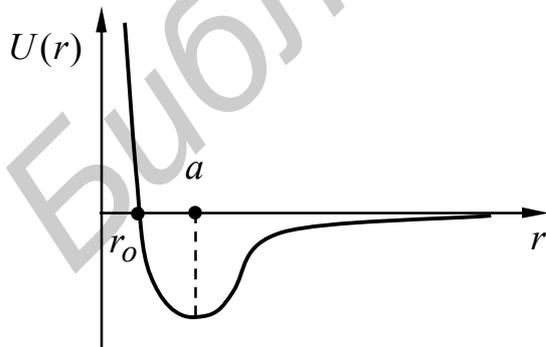


Рис. 7

На рис. 7 приведен вид потенциальной энергии (157) для кристалла  $NaCl$  ( $a = 0,281$  нм;  $A_3 = 12,63 \cdot 10^{-76}$ ;  $B_3 = 2,46 \cdot 10^{-58}$ ;  $U_{cв} = 7,7 \cdot 10^5$  Дж/моль;  $r_o = 0,25$  нм, все величины определены в СИ).

Из (157) следует, что увеличение расстояния между атомами, связанное с приложением внешней нагрузки  $F$ , приводит к возникновению сил притяжения  $F'$ , уравновешивающих в какой-то момент силы  $F$ . Таким образом, имеем

$$F' = -\frac{dU(r)}{dr} = 6\mu_{ik}A_3(a^6r^{-13} - r^{-7}). \quad (158)$$

Введем относительную деформацию  $\varepsilon = x/a$ . Тогда  $r = a(1 + \varepsilon)$ . С учетом этого

$$F' = 6\mu_{ik}A_3a^7[(1 + \varepsilon)^{-13} - (1 + \varepsilon)^{-7}]. \quad (159)$$

Возникновение силы  $F'$  как реакции кристалла на внешнее воздействие приводит в итоге к его равновесному состоянию, когда  $F = F'$ . Из (159) следует, что при произвольных деформациях сила  $F$  не является линейной функцией  $\varepsilon$ , как это имеет место в законе Гука ( $\sigma = E\varepsilon$ ). Однако закон Гука выполняется только в области малых деформаций ( $\varepsilon \ll 1$ ), и поэтому в формуле (159) возможны значительные упрощения. Разложим функции  $(1 + \varepsilon)^{-13}$  и  $(1 + \varepsilon)^{-7}$  в ряд Тейлора в окрестности точки 0:

$$f(\xi) = f(0) + \frac{1}{1!} \left( \frac{df(\xi)}{d\xi} \right)_{\xi=0} \xi + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2f(\xi)}{d\xi^2} \right)_{\xi=0} \xi^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{d^3f(\xi)}{d\xi^3} \right)_{\xi=0} \xi^3 + \dots \quad (160)$$

Тогда

$$(1 + \varepsilon)^{-13} = 1 - 13\varepsilon + 91\varepsilon^2 - \dots, \quad (161)$$

$$(1 + \varepsilon)^{-7} = 1 - 7\varepsilon + 28\varepsilon^2 - \dots. \quad (162)$$

Подставим (161) и (162) в (159):

$$F' = -6\mu_{ik}A_3a^{-7}(6\varepsilon - 63\varepsilon^2). \quad (163)$$

Для случая малых деформаций в формуле (163) пренебрежем слагаемым с  $\varepsilon^2$ . Тогда сила притяжения  $F'$  запишется следующим образом:

$$F' = -36\mu_{ik}A_3a^{-7}\varepsilon. \quad (164)$$

Напряжения  $\sigma$  могут быть оценены как  $\sigma = \frac{F}{S}$ , где  $S$  – поперечное сечение це-

почки атомов  $\left( S = \pi \left( \frac{a}{2} \right)^2 \right)$ . С учетом этого можно записать

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (165)$$

где

$$E = \frac{144\mu_{ik}A_3}{\pi a^9}, \quad (166)$$

$E$  – модуль упругости Юнга.

Выражение (165) представляет собой закон Гука. Определение модуля упругости  $E$  как характеристики всего кристалла через потенциальную энергию парного взаимодействия является важным результатом теории твердого тела. Для ионного кристалла  $NaCl$  из формулы (165) можно получить  $E = 2,6 \cdot 10^{11}$  Па, что весьма близко к экспериментальному значению модуля упругости.

Для других кристаллографических структур используются более сложные модели взаимодействия атомов, учитывающие как центральное, так и нецентральное взаимодействия. Нецентральные силы в таких моделях определяются (как указывалось выше) ковалентной связью.

Если внешние силы  $F$  являются сжимающими, то при сближении атомов в решетке возникают силы отталкивания. Чем обусловлено отталкивание атомов при их сближении? При малом отклонении атома от положения равновесия  $\Delta r = r - a$  с достаточной степенью точности можно записать выражение для действующей на него силы  $F$ :

$$F = -K_1 \Delta r + K_2 \Delta r^2, \quad (167)$$

где  $K_1 = \left. \frac{d^2 U}{dr^2} \right|_{r=a}$ ,  $K_2 = -\frac{1}{2} \left. \frac{d^3 U}{dr^3} \right|_{r=a}$ .

Силы отталкивания, возникающие при сближении атомов или молекул в кристаллах (при этом происходит взаимопроникновение электронных оболочек), обусловлены в основном резким увеличением кинетической энергии  $\Delta E_k$  электронов. В системе объединяющихся электронов большую роль в этом отношении начинает играть принцип Паули. С учетом этого для  $\Delta E_k$  получено следующее выражение:

$$\Delta E_k = \beta_0 [(n_1 + n_2)^{5/3} - n_1^{5/3} - n_2^{5/3}], \quad (168)$$

где  $\beta_0 = \frac{\hbar^2}{10 m_e} (243\pi^4)^{1/3}$ ;  $n_1$ ,  $n_2$  – плотности электронов свободных первого и второго атомов.

## 4.2. Тепловые свойства твердых тел

Если различные части твердого тела имеют разную температуру, то возникает поток тепла из более нагретых мест в менее нагретые. Причем этот поток направлен в сторону, противоположную градиенту температуры  $\vec{\nabla} T(\vec{r}, t)$ :

$$\vec{W} = -K \vec{\nabla} T, \quad (169)$$

где  $W$  – плотность потока энергии;  $K$  – коэффициент теплопроводности, численно равный количеству энергии, проходящему в единицу времени через единичное поперечное сечение образца, на концах которого создана разность температур в один градус ( $\text{Дж}/\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot ^\circ\text{К}$ ).

Перенос тепловой энергии осуществляется двумя различными механизмами. Если в твердом теле имеется градиент температуры, то атомы, колеблющиеся с большей амплитудой в более нагретой части, передают энергию атомам, колеблющимся с меньшей амплитудой и расположенным в менее нагретой части. Механизм передачи тепла, связанный с колебаниями атомов решетки, называется решеточным, или фононным, и определяется величиной  $K_R$ . Перенос тепла осуществляется также за счет движения электронов в металлах и электронов и (или) дырок в полупроводниках. Такой механизм теплопроводности характери-

зуется коэффициентом  $K_Q$ . Суммарная теплопроводность характеризуется аддитивной величиной  $K$ :

$$K = K_R + K_Q. \quad (170)$$

Очевидно, что коэффициент  $K_R$  тесно связан с упругими свойствами твердого тела. Механизм же теплопроводности, определяемый  $K_Q$ , по понятным причинам связан с электропроводностью вещества и соответственно с концентрацией и подвижностью носителей заряда.

В рамках классической теории теплопроводности поле температур и плотность теплового потока  $\vec{W}(\vec{r}, t)$  описываются уравнением баланса тепла:

$$c\rho \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \vec{W}(\vec{r}, t) = 0 \quad (171)$$

и обобщенным законом Фурье:

$$\vec{W}(\vec{r}, t) + \tau \frac{\partial \vec{W}(\vec{r}, t)}{\partial t} = -K \vec{\nabla} T(\vec{r}, t), \quad (172)$$

учитывающим также быстропротекающие нестационарные процессы теплообмена. В формуле (172) величина  $\tau$  характеризует время релаксации этих процессов. Уравнения (171) и (172) предполагают отсутствие источников или стоков тепла.

Для анализа тепловых свойств твердых тел в первую очередь необходим формализм для адекватного описания колебаний кристаллической решетки. При этом следует учитывать тот факт, что в результате колебаний кристаллической решетки происходит обмен энергией между ионным остовом и электронной подсистемой. В результате этого в кристалле устанавливается термодинамическое равновесие, характеризуемое некоторой температурой, которая определяет в свою очередь амплитуду колебаний атомов.

#### 4.2.1. Фононы

Описание движения совокупности жестко связанных  $N$  атомов представляет собой в принципе не решаемую задачу. В связи с этим вводится система так называемых нормальных, или главных координат. Сущность такого приема рассмотрим на простом примере цепочки взаимодействующих атомов одинаковой массы  $m$  (рис. 8).

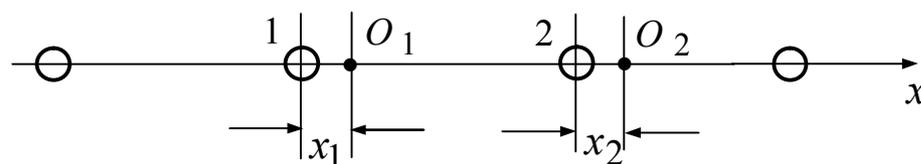


Рис. 8

Положения равновесия атомов 1 и 2 определяются соответственно как  $O_1$  и  $O_2$ . Отклонения частиц от положений равновесия обозначим  $x_1$  и  $x_2$ . Квазиупругие силы, действующие на частицы и притягивающие их к положениям  $O_1$  и  $O_2$ , будут соответственно равны  $F_1 = -\beta_1 x_1$  и  $F_2 = -\beta_1 x_2$  ( $\beta_1 \equiv B_1$ ). Взаимодейст-

вие атомов между собой может быть представлено силой  $F_3 = \pm\beta_2(x_1 - x_2)$  (учтен 3-й закон Ньютона). Для первого атома запишем уравнение движения:

$$-\beta_1 x_1 - \beta_2(x_1 - x_2) = m \frac{d^2 x_1}{dt^2}. \quad (173)$$

Соответственно для второго атома

$$-\beta_1 x_2 + \beta_2(x_1 - x_2) = m \frac{d^2 x_2}{dt^2}. \quad (174)$$

Отклонения  $x$  и силы, действующие на атомы, считаются положительными, если их направления совпадают с положительным направлением оси координат, и отрицательными – в противоположном случае.

Решение системы дифференциальных уравнений (173) и (174) ищем в следующем виде:

$$x_1 = a_1 e^{i\omega t}, \quad x_2 = a_2 e^{i\omega t}. \quad (175)$$

Подставляя эти выражения в уравнения (173), (174), получим систему уравнений для определения амплитуд  $a_1$  и  $a_2$ :

$$\begin{aligned} (\omega_\alpha^2 - \omega^2)a_1 - \omega_\beta^2 a_2 &= 0, \\ -\omega_\beta^2 a_1 + (\omega_\alpha^2 - \omega^2)a_2 &= 0, \end{aligned} \quad (176)$$

где  $\omega_\alpha^2 = \frac{\beta_1 + \beta_2}{m}$ ;  $\omega_\beta^2 = \frac{\beta_2}{m}$ .

Из (176) получим корни уравнений

$$\omega_1^2 = \frac{\beta_1 + 2\beta_2}{m}; \quad \omega_2^2 = \frac{\beta_1}{m}. \quad (177)$$

Для случая корня  $\omega_1$  отношение  $a_1$  к  $a_2$  равно  $-1$ . Отсюда можно записать  $\beta_1' = -\beta_2' = b_1$ . Соответственно для  $\omega_2$  отношение  $a_1$  к  $a_2$  равно  $+1$  и  $\beta_1'' = \beta_2'' = b_2$ .

Смещения  $x_1$  и  $x_2$  можно теперь представить следующим образом:

$$\begin{aligned} x_1 &= b_1 e^{i\omega_1 t} + b_2 e^{i\omega_2 t}, \\ x_2 &= -b_1 e^{i\omega_1 t} + b_2 e^{i\omega_2 t}. \end{aligned} \quad (178)$$

В таких координатах каждый из двух атомов колеблется с частотой, представляющей комбинацию частот  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Однако можно выбрать такие координаты  $\xi_1$  и  $\xi_2$ , в которых колебания каждого атома подчиняются гармоническому закону с определенной частотой. Это и есть нормальные координаты, определяемые следующим образом:

$$\xi_1 = \frac{x_1 - x_2}{\sqrt{2}}; \quad \xi_2 = \frac{x_1 + x_2}{\sqrt{2}}. \quad (179)$$

В нормальных координатах смещение  $\xi_1$  происходит с частотой  $\omega_1$ , а смещение  $\xi_2$  – с частотой  $\omega_2$ . Величины  $\omega_1$  и  $\omega_2$  называются собственными частотами. Следует отметить, что рассмотренная процедура представляет собой искусственный прием, однако его применение позволит весьма эффективно решить указанную в начале этого раздела проблему.

Гамильтониан системы частиц в этом случае представляет собой сумму независимых гамильтонианов для каждой частицы:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i. \quad (180)$$

Из уравнения Шредингера

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (181)$$

легко получить известное решение для гармонического осциллятора:

$$E_i = (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i, \quad (182)$$

где  $n_i = 0, 1, 2, \dots$ .

Полная энергия  $E$  кристалла в нормальных координатах представляется суммой энергий гармонических осцилляторов, каждый из которых колеблется с частотой  $\omega_i$ :

$$E = \sum_i E_i = \sum_i \hbar\omega_i (n_i + \frac{1}{2}). \quad (183)$$

Этот результат трудно переоценить! Энергия **сильно взаимодействующих** между собой атомов (ионов, молекул) может быть совершенно адекватно заменена суммой энергий **не взаимодействующих** друг с другом осцилляторов.

Как известно, у квантового осциллятора энергия  $E_i$  (182) может изменяться на величину  $\Delta E_i = \hbar\omega_i \Delta n_i$ . Согласно правилам отбора, для квантового числа  $n_i$  при передаче энергии  $\hbar\omega_i$  решеткой носителям заряда  $\Delta n_i = -1$ . В этом случае говорят об излучении квазичастицы – фонона – с энергией  $\hbar\omega_i$ . В случае поглощения решеткой энергии  $\hbar\omega_i$  изменение  $\Delta n_i = +1$  и говорят о поглощении решеткой фонона. Фононы образуют фононный газ, в котором существует  $n_i$  фононов каждого сорта.

Введение фононов с формальной точки зрения позволяет рассматривать твердое тело как замкнутый резервуар, наполненный газом фононов. При этом фононы как частицы обыкновенного газа движутся от стенки к стенке, сталкиваясь между собой. Очевидно, что фонон может существовать только в решетке и за ее пределы он не «выходит». В рамках фононного формализма значительно облегчается рассмотрение многих физических процессов и явлений в кристаллах.

Среднее значение энергии равновесного осциллятора  $\overline{E}_i$  описывается известной формулой

$$\overline{E}_i = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1}. \quad (184)$$

Так как фононы являются Бозе-частицами, то их среднее число каждого типа определяется как

$$\overline{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1}. \quad (185)$$

Следует отметить, что в отличие от фотонов, переносящих импульс  $\hbar\vec{k}$ , фононы как квазичастицы не обладают импульсом. Однако, приписывая фонону квазиимпульс, можно рассматривать движение носителей заряда (электронов и дырок) в среде с сопротивлением как рассеяние их на фононах, т.е. описание может быть проведено на языке корпускулярных представлений.

В зависимости от соотношения фаз колебаний атомов в элементарной ячейке колебания в кристалле подразделяются на акустические и оптические. Соответственно фононы также бывают акустические и оптические. При акустических колебаниях смещения двух соседних атомов одинаковы, т.е. происходят в фазе, и поэтому ячейка деформируется как единое целое. При оптических колебаниях атомы смещаются в противоположных направлениях, в результате чего в элементарной ячейке возникает электрический дипольный момент. Расчеты показывают, что в первом приближении частоты оптических колебаний лежат в инфракрасной части спектра излучения.

При понижении температуры количество оптических фононов резко (по экспоненте) уменьшается. Это связано с тем, что при низких температурах тепловой энергии решетки не хватает для рождения элементарной порции колебательной энергии – фонона. Акустические фононы при этих температурах также рождены не все (опять же не хватает энергии), т.е. при понижении температуры имеет место «вымерзание» фононов. При высоких температурах число фононов пропорционально температуре, а при очень низких температурах их количество уменьшается пропорционально третьей степени температуры, как это следует из теории Дебая. Порядок частоты колебаний отдельного атома в решетке можно оценить исходя из потенциальной энергии парного взаимодействия. Если атом представить в качестве осциллятора с действующей на него силой (164)

$$F' = -K_1 x, \quad (186)$$

где  $K_1 = 36\mu_{ik} A_3 a^{-8}$ ,

то частоту его колебаний  $\nu$  можно оценить из известной формулы:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_1}{m}} = \frac{3}{\pi} \sqrt{\frac{\mu_{ik} A_3}{a^8 m}}. \quad (187)$$

Формула (187) более соответствует случаю колебаний атомов в двухатомной молекуле и поэтому следует положить  $\mu_{ik} = 1$ . Например, для ионного кристал-

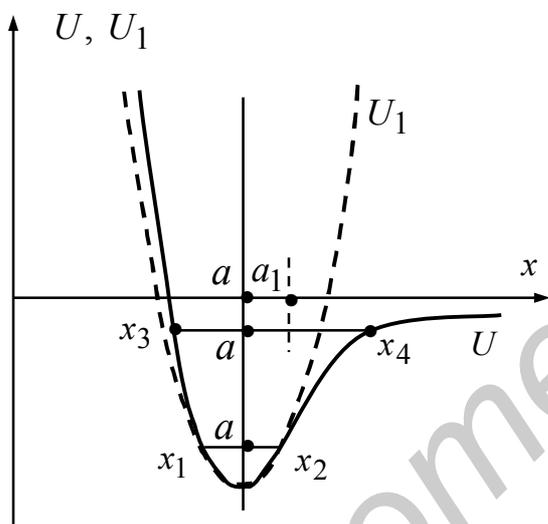
ла  $NaCl$   $m = \frac{1}{2}(m_{Na} + m_{Cl})$  и величина  $\nu$  имеет значение  $5,5 \cdot 10^{12}$  Гц. Длина волны соответственно равна  $\lambda = \frac{c}{\nu} = 54,5$  мкм.

#### 4.2.2. Тепловое расширение твердых тел

Если колебания атомов имеют гармонический характер, то нормальные координаты являются независимыми и каждой координате при этом соответствует определенный набор фононов. При распространении по решетке в этом случае фононы между собой не взаимодействуют и представляют собой идеальный Бозе-газ. Средние смещения атомов при их гармонических колебаниях равны нулю и тепловое расширение отсутствует.

Так, из (186) следует, что потенциальная энергия взаимодействия  $U_1 = \int F'dx$  выражается симметричным параболическим законом (рис. 9):

$$U_1(x) = \frac{1}{2}K_1x^2 + const. \quad (188)$$



Так как потенциал  $U_1$  симметричен, то амплитуда колебаний атома около положения равновесия будет одинакова для всех направлений в пространстве и поэтому расширение твердого тела при нагревании в рамках такой теории не будет иметь места. На самом деле потенциал парного взаимодействия  $U(x)$  несимметричен и амплитуда  $ax_4$  (см. рис. 9) с ростом температуры становится больше  $ax_3$  (при

Рис. 9 низких температурах реальный потенциал хорошо

описывается параболическим законом и  $ax_1 = ax_2$ ). В связи с этим система ато-

мов организуется так, что положение равновесия  $a$  смещается вправо по оси  $x$  (в точку  $a_1$ ), что и приводит к расширению твердого тела при нагревании (при этом  $a_1x_3 = a_1x_4$ ).

Для учета несимметричности потенциала воспользуемся формулой (163), учитывающей второе слагаемое в разложении в ряд Тейлора:

$$F' = -K_1x + K_2x^2, \quad (189)$$

где  $K_2 = 378\mu_{ik}A_3a^{-9}$ .

Очевидно, что среднее по времени значение силы, действующей на атом, должно равняться нулю. Это связано с тем, что атомы в среднем не уходят на большие расстояния и систему можно приближенно считать квазиравновесной:

$$-K_1\bar{x} + K_2\bar{x}^2 = 0. \quad (190)$$

Из (190) следует, что среднее смещение  $\bar{x} = a_1 - a$  будет равно

$$\bar{x} = \frac{K_2\bar{x}^2}{K_1}. \quad (191)$$

Из закона равномерного распределения энергии по степеням свободы следует:

$$\frac{1}{2}K_1\bar{x}^2 = \frac{1}{2}k_B T. \quad (192)$$

Тогда среднее смещение  $\bar{x}$  может быть определено из формулы

$$\bar{x} = \frac{K_2 k_B T}{K_1^2}. \quad (193)$$

Приближенное значение коэффициента теплового расширения  $\alpha_T$  можно получить из соотношения

$$\alpha_T = \frac{\bar{x}}{aT} = \frac{k_B K_2}{a K_1^2}. \quad (194)$$

Для кристалла  $NaCl$ , например, значение коэффициента теплового расширения, рассчитанное по формуле (194), составляет  $3 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ , что близко к экспериментально определенному значению.

Таким образом, причиной теплового расширения твердых тел является ангармонизм колебаний. Осцилляторы (182), соответствующие нормальным координатам, также будут ангармоническими. При этом происходит взаимодействие фононов и их рассеяние друг на друге. При столкновениях либо два фонона превращаются в один, либо один фонон превращается в два.

Для высоких температур коэффициент теплопроводности  $K_R$  может быть представлен следующим образом:

$$K_R = R_1 \frac{m^3 v_3^7}{a^8 K_2^2 T}, \quad (195)$$

где  $R_1$  – постоянная величина;  $m$  – масса атома;  $v_3$  – скорость звука, определяемая из соотношения

$$\frac{1}{v_3^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_e^3} + \frac{2}{v_t^3} \right), \quad (196)$$

где  $v_e$  и  $v_t$  – скорости соответственно продольных и поперечных волн.

Определение коэффициента теплопроводности  $K_Q$ , связанного с переносом носителей заряда, является более сложной задачей. Теплопроводность металлов, очевидно, значительно выше, чем у диэлектриков, по той причине, что в металлах перенос тепла осуществляется в основном электронами проводимости. Металлический образец можно представить себе как резервуар, наполненный «двухатомным газом» – фононами и электронами. Перенос энергии сталкивающимися между собой электронами и фононами из более нагретой части тела в менее нагретую представляет собой процесс теплопроводности. Электронная часть коэффициента теплопроводности  $R_Q$  в рамках такой модели может быть представлена следующей формулой:

$$K_Q = \frac{8k_B^2 \pi^3 T l P_F^2}{9h^3}, \quad (197)$$

где  $l$  – длина свободного пробега электрона между двумя столкновениями с фононами;  $P_F$  – радиус поверхности Ферми.

Отдельным является вопрос о теплоемкости твердых тел. Решение этой проблемы было осуществлено, как рассказывалось выше, П. Дебаем на основе квантово-механических представлений. Удивление вызывал лишь факт малой теплоемкости для электронного газа в металлах. Ведь в рамках модели идеального классического газа теплоемкость электронов должна составлять  $\frac{3}{2}R$  (для одного моля), а суммарная теплоемкость должна быть  $3R + 1,5R = 4,5R$ , чего не наблюдается в эксперименте. Эксперимент и последующий квантово-механический анализ показывают, что теплоемкость электронного газа  $C_V$  намного меньше величины  $1,5R$ :

$$C_V \cong \frac{4Rk_B T}{\varepsilon_F} \ll \frac{3}{2}R, \quad (198)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\varepsilon_F$  – энергия Ферми (о ней см. в разд. 4.3).

Это связано с тем, что большинство электронов в металле в соответствии с принципом Паули не может приобретать тепловую энергию  $k_B T$ , так как квантовые состояния, расположенные на величину  $k_B T$  выше  $\varepsilon_F$ , заняты. Однако при низких температурах вклад электронов в теплоемкость существенен:

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{Rk_B}{\varepsilon_F}. \quad (199)$$

### 4.3. Электрическая проводимость твердых тел

Электрическая проводимость как свойство твердого тела проводить электрический ток делит все вещества в основном на три группы: металлы (хорошие проводники), диэлектрики (изоляторы) и полупроводники, проводимость которых лежит между проводниками и изоляторами. Важную роль в механизме проводимости играют законы распределения носителей заряда по энергии в кристалле, или, как говорят, статистика носителей заряда. Как показывает анализ, эта статистика сильно зависит от температуры. Известные статистики Ферми- и Бозе-газов элементарных частиц при повышении температуры переходят в распределение Больцмана. Следует отметить, что квантово-механические эффекты приводят к проявлению специфических закономерностей в поведении больших коллективов частиц. Так, например, при начинающемся вырождении идеального Ферми-газа (при понижении температуры, но постоянной плотности) имеет место увеличение его давления по сравнению с его значением в обычном газе. Квантовая природа Ферми-частиц проявляется здесь в появлении эффективного дополнительного отталкивания. При понижении температуры Бозе-газа давление уменьшается так, как будто между частицами появляется некоторое эффективное притяжение. Для полностью вырожденного газа в металлах (при  $T = 0$ ) все электроны с учетом двукратного вырождения ( $g = 2S + 1$ ;  $S$  – спин, равный  $\frac{1}{2}$ ) распределены по всем возможным энергетическим уровням так, что полная энергия газа минимальна. При этом электроны заполняют уровни от наименьшей энергии до определенной наибольшей, величина которой  $\varepsilon_F$  (энергия Ферми) определяется плотностью  $n$  электронов в газе:

$$\varepsilon_F = \frac{P_F^2}{m_e^*} = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (200)$$

где  $P_F$  – радиус Ферми-сферы в импульсном пространстве;  $m_e^*$  – эффективная масса электрона.

Измерив теплоемкость  $C_V$  (198) и оценив  $\varepsilon_F$ , можно в свою очередь определить  $m_e^*$ . Если оценить температуру Ферми  $T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}$ , то результат может

удивить:  $T_F$  имеет порядок  $10^5$  K. Из этого следует, что электронный газ в металле до температуры плавления находится в вырожденном состоянии. Таким образом, любой кусок металла при комнатной температуре является резервуаром, наполненным вырожденным квантовым газом со всеми его особенностями и свойствами.

Как известно, распределение Ферми по квантовым состояниям имеет следующий вид:

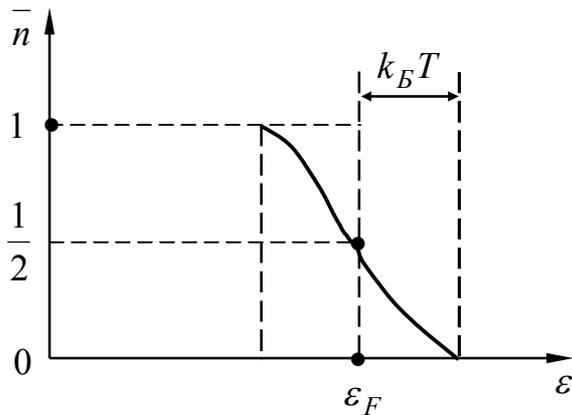


Рис. 10

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1}, \quad (201)$$

где  $\varepsilon$  – энергия частицы;  $\mu$  – химический потенциал.

При  $T \rightarrow 0$  выражение (201) представляет собой ступенчатую функцию (рис. 10).

При  $\varepsilon < \mu$   $\bar{n} = 1$  и  $\bar{n} = 0$  при  $\varepsilon > \mu$ . Как следует из (201), при  $T = 0$  химический потенциал совпадает с энергией Ферми. И это единственный случай их точ-

ного численного равенства. Во многих учебниках эти понятия смешивают из-за их близкого значения, хотя по своей природе они качественно различаются. В физике твердого тела химический потенциал часто называют уровнем Ферми, который зависит от температуры.

Понятия вырождения, слабого вырождения, сильного вырождения электронного газа связаны с соотношением температуры  $T$  и  $\frac{\varepsilon_F}{k_B}$ . Наступление вы-

рождения определяется температурой  $T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}$ .

Условие сильного вырождения

$$T \ll \frac{\hbar^2}{2k_B m_e^*} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (202)$$

При низких температурах свойства Бозе-газов качественно отличаются от свойств Ферми-газов, так как частицы с целочисленным значением спина не подчиняются принципу Паули.

#### 4.4. Физические механизмы формирования электрического сопротивления в металлах

При приложении электрического поля напряженности  $\vec{E}$  к металлу электроны испытывают действие силы  $e\vec{E}$ , которая приводит к их перемещению в направлении, противоположном полю. Такое движение представляет собой электрический ток. С точки зрения квантовой физики здесь возможны два качественно различающихся случая. Действие силы, как известно, связано с увеличением скорости и импульса. В связи с этим действие электрического поля со-

стоит в индуцировании переходов между состояниями  $\vec{k}$  и  $\vec{k}'$ , причем  $\hbar\vec{k}' > \hbar\vec{k}$ . Рассмотрим случай абсолютного нуля температуры. Тогда электроны, имеющие энергию Ферми, переходят в область состояний с более высокой энергией, если там есть вакантные уровни. Освободившиеся энергетические уровни заполняются электронами из более низких областей.

До приложения электрического поля средний импульс электронов был равен нулю, так как для каждого состояния  $\vec{k}$  существовало также состояние  $(-\vec{k})$ . При приложении электрического поля такое «нулевое» состояние нарушается и при этом формируется некоторый средний общий для всей совокупности электронов импульс, который и представляет собой электрический ток. Такой процесс характерен для металлов.

Если все возможные допустимые энергетические состояния в кристалле заняты, то никакие переходы  $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$  не могут иметь места, так как появление на заполненном электроном уровне с волновым вектором  $\vec{k}'$  другого, точно такого же электрона невозможно в связи с принципом запрета Паули. Поэтому при приложении электрического поля ток в таком кристалле не возникает (до наступления пробоя). Эти кристаллы являются изоляторами, у которых ширина запрещенной зоны имеет большое значение. В грубом приближении можно полагать, что металл является хорошим проводником из-за того, что электроны в нем свободны, а изолятор – плохой проводник, потому что все его электроны прочно связаны в атомах. В изоляторах внешнее электрическое поле в силу принципа Паули не может изменить общее «нулевое» состояние системы и поэтому ток в кристалле не течет.

При абсолютном нуле все тела ведут себя либо как диэлектрики, либо как металлы. При повышении температуры электроны из валентной зоны будут переходить в зону проводимости, преодолевая область запрещенных значений энергии (запрещенная зона  $E_g$ ). При  $E_g$  порядка единицы электрон-вольт и меньше электропроводность обусловлена движением электронов в зоне проводимости и дырок – в валентной зоне. Такие кристаллы с малой по сравнению с изоляторами шириной запрещенной зоны называются собственными полупроводниками. В микро- и нанoeлектронике используются, как правило, примесные полупроводники, когда проводимость кристалла обусловлена электронами донорных или дырками акцепторных примесей. В полупроводниковых кристаллах может иметься ионный, гомеоплярный и смешанный типы связи. Смешанный тип связи находится между чисто ионной и чисто гомеоплярной связью. Все эти виды связи характеризуются, как отмечалось выше, степенью симметрии (или асимметрии) расположения электронных облаков между взаимодействующими атомами. В металлах при температуре  $T$  число электронов  $\Delta N$ , участвующих в проводимости, находится в интервале энергий  $\Delta E \sim k_B T$  над уровнем Ферми. Анализ показывает, что порядок  $\Delta N$  может быть оценен из следующего соотношения:

$$\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{k_B T}{\varepsilon_F}. \quad (203)$$

При комнатной температуре  $\frac{\Delta N}{N}$  имеет порядок 1 % ( $k_B T \sim 0,02$  эВ,  $\varepsilon_F \sim 2$  эВ).

Как показывает опыт, электрическое сопротивление реального металла  $\rho_S$  (будем говорить об удельном сопротивлении) состоит из двух частей:

$$\rho_S = \rho(T) + \rho_0, \quad (204)$$

где  $\rho(T)$  – сопротивление, зависящее от температуры;  $\rho_0$  – остаточное сопротивление. При  $T \rightarrow 0$  в большинстве случаев сопротивление  $\rho_S$  определяется величиной  $\rho_0$  (исключение составляют сверхпроводники). Электрическое сопротивление в общем случае можно трактовать как передачу (потерю) импульса от движущегося заряда препятствию при столкновении с ним (в случае сверхпроводимости куперовская пара, обладая минимально возможной энергией, принципиально не может передавать импульса препятствию и поэтому сопротивление отсутствует).

Пусть время, прошедшее между двумя столкновениями, равно  $\tau$ . Соответственно расстояние, проходимое носителем заряда между двумя столкновениями, обозначим через  $l$ . Так как величины  $\tau$  и  $l$  ввиду огромного количества носителей и числа столкновений имеют значительный разброс, то в дальнейших рассуждениях под  $\tau$  и  $l$  будем подразумевать их средние значения.

На промежутке между двумя столкновениями электрон приобретает дрейфовую скорость  $\bar{v}$ :

$$\bar{v} = \frac{e\vec{E}}{m_e^*} \tau. \quad (205)$$

Время между двумя столкновениями может быть оценено как  $\frac{l}{u}$  (где  $u$  – скорость теплового движения электронов). Тогда формула (205) примет следующий вид:

$$\bar{v} = \frac{el\vec{E}}{m_e^* u}. \quad (206)$$

Для металлов кинетическая энергия электронов на уровне Ферми есть  $\varepsilon_F$ , а в полупроводниках та же энергия термически возбужденных электронов на дне зоны проводимости будет порядка  $k_B T$ . В связи с этим для полупроводников

$$u \sim \left( \frac{k_B T}{m_e^*} \right)^{1/2}, \quad (207)$$

а для металлов

$$u = \left( \frac{\varepsilon_F}{m_e^*} \right)^{1/2}. \quad (208)$$

Для средних температур  $\varepsilon_F \approx 100 k_B T$ .

Вектор плотности тока  $\vec{j}$  определяется, как известно, соотношением

$$\vec{j} = \rho \vec{v}, \quad (209)$$

где  $\rho$  – плотность заряда, равная  $qn$  ( $q$  – величина заряда,  $n$  – концентрация носителей заряда).

Формулу (206) можно еще записать в следующем виде:

$$\vec{v} = \mu_q \vec{E}, \quad (210)$$

где  $\mu_q = \frac{e\tau}{m_e^*}$  называется подвижностью.

Величина  $\mu_q$  характеризует миграционную способность носителей заряда в электрическом поле независимо от их концентрации. Плотность тока (209), следовательно, можно переписать следующим образом:

$$\vec{j} = \sigma_S \vec{E}, \quad (211)$$

где  $\sigma_S$  – удельная электрическая проводимость:

$$\sigma_S = \frac{ne^2 l}{m_e^*} = en\mu_q. \quad (212)$$

Проводимость металлов определяется в основном величиной среднего свободного пробега электронов  $l$ . Известно, что величину  $l$  можно оценить, зная концентрацию рассеивателей  $N_S$  и сечение рассеяния  $\Sigma$ , характеризующее вероятность столкновения электрона с препятствием ( $l = (N_S \Sigma)^{-1}$ ). В первом приближении величину  $\Sigma$  можно оценить размерами площади поперечного сечения рассеивателя  $S = \pi r_S^2$  ( $r_S^2$  – радиус сечения сферы, моделирующей рассеиватель). Если предположить, что столкновение электрона происходит с каждым атомом, расположенным на его пути, то рассчитанная величина электропроводимости будет значительно меньше измеренной в эксперименте. Взяв в качестве примера медь ( $r_S \sim 10^{-10}$  м,  $N_S \sim 8 \cdot 10^{28}$  м<sup>-3</sup>), получим  $l \sim 4 \cdot 10^{-10}$  м. Однако такая модель неверна, так как взаимодействие электронов с ионами решетки уже учтено введением эффективной массы  $m_e^*$  (см. разд. 3.2). В связи с этим величина свободного пробега  $l_d$  будет определяться нарушениями кристаллической решетки (вакансии, междоузельные атомы, их комплексы, дислокации, границы зерен и т.п.), что обуславливает  $\rho_0$  ( $l_d = (N_d \Sigma_d)^{-1} \cong (N_d S_d)^{-1}$ ). Кроме того, температурные колебания атомов в узлах также являются причиной рассеяния. Как известно, амплитуда таких колебаний составляет порядка  $0,01 r_S$  ( $\sim 2 \cdot 10^{-12}$  м) и величина  $\Sigma$  будет определяться дополнительной площадью  $\Delta S = \pi(r^2 - r_S^2)$ , обусловленной тепловым движением. Средняя длина свободного пробега  $l_T$  в этом случае будет иметь вид

$$l_T = \frac{1}{N_o \Delta S}, \quad (213)$$

где  $N_o$  – концентрация атомов решетки.

Длина свободного пробега  $l$  и время свободного пробега  $\tau$  на языке теории вероятности могут быть истолкованы как вероятность столкновения на единице пути  $\frac{1}{l}$  и вероятность столкновения в единицу времени  $\frac{1}{\tau}$ . Если в кристалле механизмы рассеяния независимы (как, например, в нашем случае механизм рассеяния на тепловых колебаниях решетки никак не связан с механизмом рассеяния на дефектах структуры), то общая вероятность столкновения (рассеяния)  $W$  будет суммой вероятностей для каждого отдельного механизма:

$$W = \sum_{i=1}^2 W_i = W_o + W_T = \frac{1}{l_d} + \frac{1}{l_T}. \quad (214)$$

Удельное сопротивление, как известно, обратно пропорционально удельной электропроводности:

$$\rho_s = \frac{1}{\sigma_s} = \frac{m_e^* u}{ne^2 l}. \quad (215)$$

С учетом вышеизложенного

$$\rho_s = \frac{m_e^* u}{ne^2 l_d} + \frac{m_e^* u}{ne^2 l_T}. \quad (216)$$

Интерес здесь представляет зависимость длины свободного пробега от температуры. В формуле для  $l_T$  положим  $\Delta S \sim \pi \Delta r^2$ , где  $\Delta r^2$  – среднеквадратичное отклонение атома от положения равновесия, связанное с тепловыми колебаниями. Согласно закону о равновероятном распределении энергии по степеням свободы

$$K_1 \Delta r^2 = k_B T, \quad (217)$$

где  $K_1$  – постоянная внутриатомной силы (или силовая константа).

Порядок  $K_1$  можно оценить, зная частоту колебаний атомов  $\nu$ :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_1}{m}}. \quad (218)$$

Например, для меди  $\nu = 5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ,  $m = 1,05 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$ . Тогда  $K_1 = 10^2 \frac{\text{Н}}{\text{м}}$ . Такая величина силовой постоянной имеет место у пружины из мягкой стали.

Учитывая вышеизложенное, получим выражение для  $l_T$ :

$$l_T = \frac{K_1}{N_o \pi k_B T}. \quad (219)$$

С учетом этого формула для  $\rho_s$  переписется следующим образом:

$$\rho_S = \frac{m_e^* u N_d \Sigma_d}{ne^2} + \frac{m_e^* u N_o \pi k_B T}{ne^2 K_1} = \rho_o + BT, \quad (220)$$

где  $\rho_o = \frac{m_e^* u N_d \Sigma_d}{ne^2}$ ,  $B = \frac{m_e^* u N_o \pi k_B}{ne^2 K_1}$ .

Таким образом, сопротивление металла пропорционально температуре. При низких температурах оно в соответствии с экспериментом определяется дефектами структуры.

Миграцию электрона в кристалле можно усредненно представить как движение в среде с сопротивлением, причем сила сопротивления пропорциональна скорости движения:

$$F_S = m_e^* \gamma v, \quad (221)$$

где  $\gamma$  – диссипативная постоянная, характеризующая потерю энергии электроном.

При усреднении по большому интервалу времени можно записать

$$m_e^* \gamma v = eE, \quad (222)$$

откуда

$$\gamma = \frac{eE}{m_e^* v}.$$

Так как согласно (205)  $v = \frac{eE}{m_e^*} \tau$ , то

$$\gamma = \frac{1}{\tau}. \quad (223)$$

Из равенства  $\sigma_S E = env = \frac{e^2 n \tau}{m_e^*} E$  получим

$$\gamma = \frac{e^2 n}{\sigma_S m_e^*}. \quad (224)$$

Таким образом, диссипативную постоянную  $\gamma$  можно оценить, зная удельную проводимость материала, концентрацию носителей заряда и эффективную массу.

С точки зрения квантовой теории электрическое сопротивление, связанное с рассеянием на тепловых колебаниях атомов, можно трактовать как столкновение электронов с фононами. Как уже говорилось ранее, фонон представляет собой квант колебательной энергии ионов в узлах кристаллической решетки. Движение носителей заряда – электронов – происходит в поле ионов решетки, которое в связи с колебаниями также изменяется. Как следствие этого, изменяется энергия взаимодействия электронов с ионами и соответственно энергия движения самих электронов. Это и есть электрон-фононное взаимодействие. При

столкновении электрон изменяет свою энергию на величину энергии фонона  $\Delta E$ . Соответственно его импульс изменяется на величину импульса фонона  $\Delta \vec{p}$ :

$$\Delta E = \hbar\Omega, \quad \Delta \vec{p} = \hbar\vec{K}, \quad (225)$$

где  $\Omega$  и  $\vec{K}$  – частота и волновой вектор фонона.

При понижении температуры в фононной системе происходит перестройка импульсной диаграммы, и наибольшее количество фононов имеет энергию  $k_B T$ . Именно эти фононы и определяют процессы электрон-фононного взаимодействия. Для того чтобы направление движения электрона существенно изменилось, необходимо изменение его импульса на величину  $\vec{P}_F$ . Однако при взаимодействии с фононами оказывается, что  $\Delta \vec{p} \ll \vec{P}_F$ , и поэтому изменение траектории движения электрона может произойти лишь из-за большого числа  $n_p$  таких столкновений. Соответствующий анализ показывает, что  $n_p \sim \left(\frac{T_D}{T}\right)^2$  (где  $T_D$  – дебаевская температура). Несмотря на то, что при каждом столкновении электрон практически не меняет направления движения (слабое влияние на электропроводность), у него существенно меняется тепловая энергия. Это можно выразить на языке длин свободного пробега  $l_\alpha$  и  $l_\beta$  (где  $l_\alpha$  – расстояние между двумя последовательными столкновениями, приводящими к изменению тепловой энергии,  $l_\beta$  – аналогичное расстояние между столкновениями, приводящими к существенному изменению импульса, т.е. направления движения).

Соотношение свойств теплопроводности  $K$  и электропроводности  $\sigma_S$  может быть описано следующим выражением:

$$\frac{K}{\sigma_S T} = \frac{\pi^2 k_B^2 l_\alpha}{3e^2 l_\beta}. \quad (226)$$

При комнатных и более высоких температурах большинство фононов имеют энергию порядка  $k_B T_D$ , а импульс –  $\vec{P}_F$ . В такой ситуации каждое столкновение приводит к существенному изменению направления движения электрона и  $l_\alpha \cong l_\beta = l$ . Тогда из формулы (226) следует закон Видемана – Франца:

$$\frac{K}{\sigma_S T} = C_o. \quad (227)$$

Для разных металлов величина  $C_o$  имеет одинаковое значение  $2,45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}}$ .

Следует отметить также, что перенос заряда в металлах осуществляется электронами проводимости, расположенными на поверхности Ферми, так как только они могут забирать у электрического поля энергию для движения. Это связано с тем, что над уровнями энергии, занимаемыми этими электронами, есть разрешенные свободные состояния.

## 5. Введение в физику реальных кристаллов

Идеальный кристалл является чистой абстракцией и в природе не существует. Так, например, при любой отличной от нуля температуре в кристаллической решетке всегда существует определенное количество элементарных (точечных) дефектов, находящихся в термодинамическом равновесии с ней. Дефекты, как известно, существенным образом влияют на физико-химические свойства кристаллических тел, что определяется типом и количеством структурных нарушений, а также процессами перестройки дефектно-примесной системы под действием внешних и внутренних факторов. Формирование дефектно-примесной системы заданного состава в кристалле с целью придания ему нужных свойств является в настоящее время самым приоритетным направлением в физике твердого тела и составляет основу высоких технологий в микро- и нанoeлектронике, материаловедении, космической технике, биофизике, медицине и других областях науки и техники.

Дефекты кристалла принято классифицировать по числу измерений, характеризующих нарушение структуры. Точечные дефекты – вакансии и междоузельные атомы имеют нулевую размерность; одномерными являются линейные дефекты – дислокации; границы зерен, дефекты упаковки, сама поверхность кристалла – это двумерные дефекты. К трехмерным дефектам можно отнести скопления точечных дефектов, поры, трещины. В настоящем курсе лекций основное внимание будет уделено таким дефектам, как дислокации, понимание физической сущности которых представляет для студентов наиболее трудную задачу.

### 5.1. Дислокации и их свойства

Обширные исследования поведения различных материалов под действием внешней нагрузки показали, что пластическая деформация носит сдвиговой характер. Для кристаллов плоскостями и направлениями сдвига (так называемые линии скольжения) в большинстве случаев являются наиболее плотно упакованные плоскости. Хорошей аналогией здесь (для зрительного представления) являются сдвиги в колоде карт. Причем расстояния между линиями скольжения составляют от  $10^{-2}$  до единицы микрометра. Это четко определяется на поверхности кристалла, где выход «пачек» плоскостей происходит на величину  $10^{-3}$  –  $10^{-1}$  микрометра (речь идет о пересечении плоскости скольжения с поверхностью и образовании при этом определенного выступа). Пластическая деформация имеет пороговый характер и начинается после достижения внешней нагрузкой критического уровня  $\tau_k$ :

$$\tau_k = \frac{F_t \cos \alpha \cdot \cos \beta}{S} = \sigma_t \cos \alpha \cdot \cos \beta, \quad (228)$$

где  $F_t$  – сила, соответствующая пределу пластичности;  $\alpha$  – угол между осью образца, вдоль которой действует сила, и нормалью к плоскости сдвига;  $\beta$  –

угол между направлением силы  $F_t$  и вектором, определяющим направление сдвига (т.е. лежащим в плоскости сдвига).

Для объяснения свойств пластичности материалов в 1934 г. была предложена идея о наличии в кристалле особого рода дефектов, называемых дислокациями. В настоящее время их существование не подлежит сомнению и подтверждено огромным числом экспериментов как прямого, так и косвенного характера. Как будет показано ниже, дислокация сильно искажает кристаллическую решетку, что приводит, в свою очередь, к изменению физических и кристаллографических свойств материала. Это сказывается на дифракции рентгеновского излучения и электронов, электрических, оптических и магнитных свойствах, внутреннем трении, тепловых, механических и других свойствах. По их изменению можно судить о плотности дислокаций в кристаллах. Величина плотности дислокаций  $\rho_d$  ( $\text{м}^{-2}$ ) представляет собой количество дислокаций, пересекающих площадку  $1\text{м}^2$  или суммарную длину дислокаций, в единице объема. Плотность дислокаций является тензорной величиной  $\rho_d^{ij}$  (индекс  $i$  характеризует направление линий дислокаций, а  $j$  – направление векторов Бюргера  $\vec{b}$ ).

Если дислокации распределены с плотностью  $\rho_d$ , то среднее расстояние между ними  $\bar{r} = \frac{1}{\rho_d}$ . Среднее значение внутрискруктурных напряжений  $\bar{\sigma}_d$ , обусловленных наличием дислокаций, имеет порядок  $G b \rho_d^{\frac{1}{2}}$ .

Для описания дислокаций как дефектов необходимо ввести величины, характеризующие изменение свойств кристалла, обусловленное этими дефектами. Краевую дислокацию можно представить как край неполной плоскости, вставленной между регулярными плоскостями решетки (рис. 11).

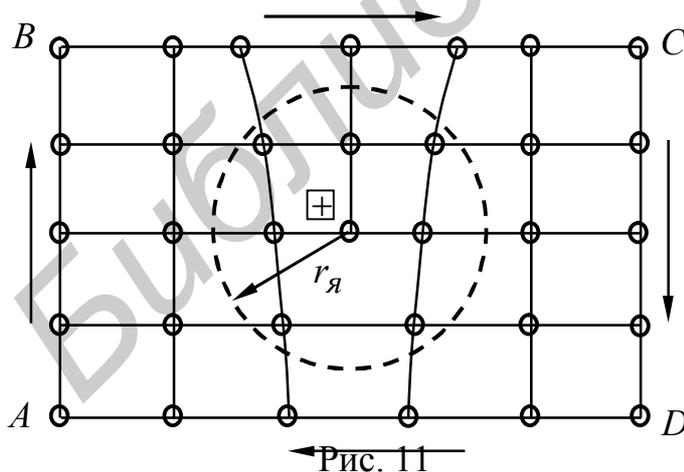


Рис. 11

На рисунке значком  $\oplus$  обозначена линия дислокации, проходящая по краю «лишней» атомной полуплоскости (за плоскость рисунка). Это направление будем характеризовать единичным вектором  $\vec{\xi}$ , касательным к линии плоскости. Область цилиндра радиусом  $r_я$  вдоль направления  $\vec{\xi}$  называется ядром дис-

локации. Если вокруг ядра дислокации построить замкнутый контур  $ABCD$  и обойти его по часовой стрелке, то окажется, что его длина (периметр) меньше на величину модуля вектора  $\vec{b}$  периметра контура, построенного в идеальной решетке (когда полуплоскость является полной плоскостью). Направление  $\vec{b}$  за-

висит от направления обхода, и поэтому вектор  $\vec{b}$  (он носит название вектора Бюргерса) является аксиальным. Вектор  $\vec{b}$  называется еще невязкой контура Бюргерса.

Таким образом, дислокация характеризуется векторами  $\vec{b}$  и  $\vec{\xi}$ . Для краевой дислокации векторы  $\vec{b}$  и  $\vec{\xi}$  перпендикулярны друг к другу. Плоскость, проходящая через векторы  $\vec{b}$  и  $\vec{\xi}$ , называется плоскостью скольжения.

Вблизи дислокации решетка упруго деформирована, причем имеются как области растяжения, так и области сжатия. Деформациям подвергаются также участки поверхности в местах выхода дислокации. В окрестности этих точек кристалл при помещении его в специальный травитель будет растворяться быстрее. Дислокационные ямки травления имеют правильную форму, отражающую симметрию расположения атомов на данной грани. На этом основан широко используемый метод определения плотности дислокаций по ямкам травления. В поле упругих напряжений вокруг дислокации формируется дефектно-примесная «атмосфера», или «шуба». Если «шуба» состоит из атомов, хорошо поглощающих определенную часть спектра, то дислокация становится «видимой». Это так называемый метод декорирования. В инфракрасном микроскопе ( $\lambda \geq 1$  мкм) хорошо видны дислокации, декорированные медью.

Наличие температурных градиентов при росте кристалла является причиной генерации дислокаций:

$$N_d = \frac{\alpha_T}{b} \left[ |\vec{\nabla} T| - (\vec{\nabla} T)_k \right], \quad (229)$$

где  $N_d$  – концентрация рожденных дислокаций;  $b$  – модуль вектора Бюргерса;  $(\vec{\nabla} T)_k = 2\sigma_t / G\alpha_T D$  – критическое значение градиента температуры;  $D$  – линейные размеры образца.

Кроме того, дислокации из затравки (маленький кристалл, с которого начинается процесс кристаллизации) «прорастают» через весь кристалл.

Дислокации в кристалле часто формируются путем его изгиба. При этом можно получить чисто линейные, одинаково направленные дислокации, параллельные оси изгиба:

$$N_d \sim \frac{K_q}{b}, \quad (230)$$

где  $K_q$  – кривизна изогнутой кристаллографической плоскости, определяемая численно как  $2\sigma_t / GD$ .

Если кристаллографическая поверхность задана уравнением  $z = f(x, y)$ , то её средняя кривизна  $K_q$  определяется следующим образом:

$$K_q = \frac{r(1+q^2) - 2pqs + t(1+p^2)}{2(1+p^2+q^2)^{3/2}}, \quad (231)$$

$$\text{где } p = \frac{\partial z}{\partial x}; \quad q = \frac{\partial z}{\partial y}; \quad r = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}; \quad s = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}; \quad t = \frac{\partial^2 z}{\partial y^2}. \quad (232)$$

Здесь обозначения  $p, q, r, s, t$  не «перекликаются» с такими же обозначениями в настоящей работе и имеют смысл только для формулы (231).

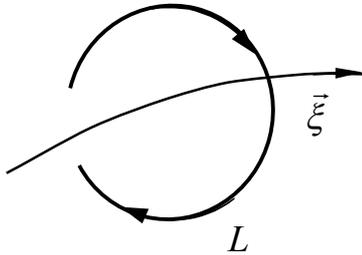


Рис. 12

В самом общем случае ориентация векторов  $\vec{b}$  и  $\vec{\xi}$  может быть произвольной. Если векторы  $\vec{b}$  и  $\vec{\xi}$  параллельны, то дислокация называется винтовой и в этом случае обход по контуру Бюргерса из начальной точки в конечную приводит к «восхождению» на одно межплоскостное расстояние (рис. 13).

Общее определение вектора Бюргерса представляется в виде интеграла по замкнутому контуру (правый винт) вокруг линии дислокации (рис. 12):

$$\vec{b} = \oint_L \frac{\partial \vec{u}}{\partial l} dl, \quad (233)$$

где  $\vec{u}$  – упругое смещение среды в поле дислокации.

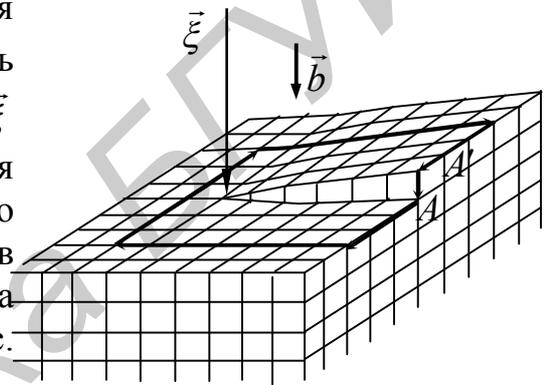


Рис. 13

Повторяя обход по новому контуру, мы поднимаемся еще на ступеньку выше и т.д. Такое движение напоминает подъем по винтовой лестнице. Если угол между векторами  $\vec{b}$  и  $\vec{\xi}$  произвольный, то дислокация называется смешанной. Вектор Бюргерса смешанной дислокации может быть разложен на винтовую  $\vec{b}_r$  и краевую  $\vec{b}_k$  компоненты:

$$\vec{b}_r = (\vec{b} \cdot \vec{\xi}) \vec{\xi};$$

$$\vec{b}_k = [(\vec{b} \times \vec{\xi}) \vec{n}] (\vec{\xi} \times \vec{n}),$$

где  $\vec{n} = \frac{(\vec{b} \times \vec{\xi})}{|\vec{b} \times \vec{\xi}|}$  – единичный вектор нормали к плоскости скольжения. Направление

вектора Бюргерса записывается с помощью индексов Миллера. Для краевой дислокации вводится символ  $\perp$ , где горизонтальная черта – плоскость скольжения, а вертикальная изображает саму экстраплоскость.

Такой линейный дефект, как, например, цепочка междоузельных атомов, может начинаться и обрываться в любой области совершенного кристалла, и при этом невязка контура Бюргерса равна нулю. Линия дислокации не может

оборваться где-либо в регулярной области кристалла. Если предположить обратное, т.е. линия дислокации может закончиться в какой-то точке кристалла, то необходимо констатировать, что невязка контура Бюргерса до плоскости, проходящей через эту точку, равна  $\vec{b}$ , а после – нулю, т.е. по одной стороне плоскости кристалл деформирован, а по другой – нет. Такая ситуация, очевидно, в кристалле иметь места не может.

В связи с этим существование дислокации ограничивается тремя возможными случаями:

- дислокация выходит на поверхность кристалла;
- дислокация замыкается сама на себя, образуя петлю;
- дислокация разветвляется на несколько дислокаций, образуя узел (или заканчивается в точке пересечения с другой дислокацией).

Из непрерывности линии дислокации следует постоянство вектора Бюргерса при смещении контура Бюргерса вдоль дислокации. Если длина вектора Бюргерса равна одному межатомному расстоянию, то такая дислокация называется полной. Если невязка контура Бюргерса меньше межатомного расстояния, то дислокация называется частичной. Как правило, частичные дислокации получаются в результате расщепления полной дислокации. Это происходит в том случае, когда энергия полной дислокации больше суммы энергий частичных (об этом будет сказано ниже).

## 5.2. Теория дислокаций

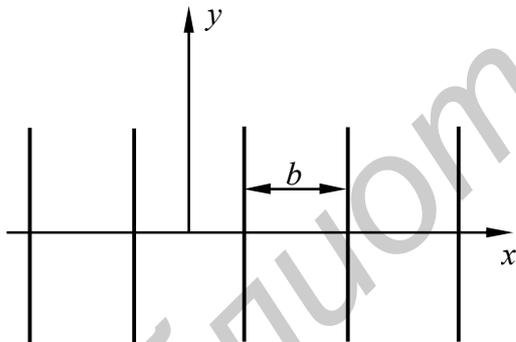
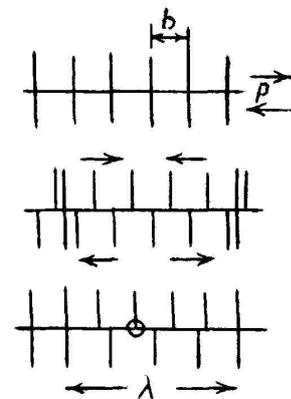


Рис. 14

В качестве модельного представления кристалла как среды с периодической структурой рассмотрим систему плоскостей, перпендикулярных некоторой оси  $x$  (рис. 14).

Расстояние между плоскостями равно  $b$ . Сдвинем верхнюю поло-

вину кристалла относительно нижней на  $\frac{b}{2}$ , после чего растянем нижнюю часть и сожмем верхнюю так, чтобы восстановить исходное состояние. Основная часть верхних и нижних полуплоскостей при этом совместится. Исключение составит одна полуплоскость или несколько ее соседей. Искривленная часть решетки характеризуется размерами  $\lambda$  (следует полагать, что  $\lambda \sim 2r_{\text{я}}$ ) (рис. 15).



Очевидно, что плоскость  $y = 0$  будет плоскостью скольжения дислокации, образованной в результате такой процедуры (дислокация изображена, как полагается, значком  $\perp$ ).

Рис. 15

Функцию  $S^o$  первоначального смещения верхней части кристалла относительно нижней определим как

$$S^o = \begin{cases} -\frac{b}{2} & x < 0; \\ \frac{b}{2} & x > 0. \end{cases} \quad (234)$$

Процесс восстановления структуры кристалла за счет сжатия верхней и растяжения нижней частей можно представить как наложение поля смещений  $2\chi$ . В связи с этим

$$S(x) = \begin{cases} 2\chi + \frac{b}{2} & x > 0; \\ 2\chi - \frac{b}{2} & x < 0. \end{cases} \quad (235)$$

$2\chi(x) = \chi_1(x) - \chi_2(x)$ , где  $\chi_1$  и  $\chi_2$  — соответственно смещения верхней и нижней частей.

Как следует из процедуры деформации решетки,  $\chi(\infty) = -\chi(-\infty) = -\frac{b}{4}$ . Исходя из этих условий определим явный вид функции  $\chi(x)$ .

Образовавшуюся дислокацию охарактеризуем вектором  $\vec{b} = b\vec{e}_1$  и  $\vec{\xi} = -\vec{e}_3$  ( $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$  — орты системы координат). Из начальных условий и асимптотики поведения можно качественно определить ход изменения функций  $S(x)$  (рис. 16).

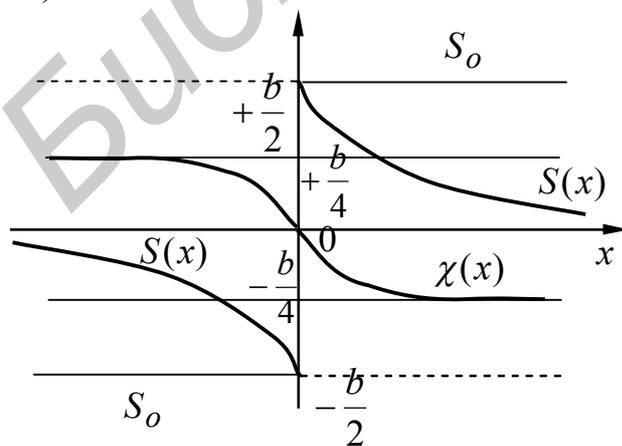


Рис. 16

Наложение смещений  $2\chi(x)$  сдвигает атомы от положения неустойчивого равновесия и приводит к появлению возвращающих сил. Эти силы создают напряжения  $\sigma_\tau$  преимущественно в плоскости скольжения. С достаточной степенью достоверности можно считать, что величина  $\sigma_\tau$  является синусоидальной функцией смещения  $S(x)$ . Исходя из этого для нижней половины кристалла можно записать

$$\sigma_{\tau} = a_{\tau} \sin \frac{4\pi\chi}{b}. \quad (236)$$

Константу  $a_{\tau}$  найдем из закона Гука в предположении малости деформации:

$$\sigma = -\frac{GS}{d}, \quad (237)$$

где  $d$  – расстояние между соседними плоскостями скольжения, определяющее амплитуду потенциального рельефа  $S$ .

Из (236) и (237) получим

$$\sigma_{\tau} = \frac{Gb}{2\pi d} \sin \frac{4\pi\chi}{b}. \quad (238)$$

Дальнейший анализ показывает, что

$$\chi(x) = -\frac{b}{2\pi} \operatorname{arctg}(x/\alpha_0), \quad (239)$$

где  $\alpha_0 = \frac{d}{2(1-\nu_0)}$ .

Функция (239) в точности соответствует зависимости, построенной на рис. 16, и удовлетворяет асимптотическим условиям  $\chi(\infty) = -\chi(-\infty) = -\frac{b}{4}$ . Для  $x = \alpha_0$ :

$$\chi(x) = -\frac{b}{8} = 0,5\chi(\infty). \quad (240)$$

Предположим, что ширина дислокации характеризуется величиной  $2\alpha_0 = d/(1-\nu_0)$  ( $2\alpha_0 \equiv \lambda \equiv 2r_{\text{я}}$ ). Здесь  $-\alpha_0 < x < \alpha_0$  и взаимное смещение больше  $\frac{1}{8}b$ . Эта область и есть ядро дислокации. Учитывая явный вид функции  $\chi(\infty)$ , можно записать выражение для напряжений  $\sigma_{\tau}$ :

$$\sigma_{\tau} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu_0)} x/(x^2 + \alpha_0^2), \quad (y = 0). \quad (241)$$

Параметр  $\alpha_0$  здесь снимает расходимость в начале координат. Для полного поля напряжений дислокации можно получить

$$\sigma_{xy} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu_0)} [x/(x^2 + (y \pm \alpha_0)^2) - (2xy(y + \alpha_0))]/[x^2 + (y \pm \alpha_0)^2]^2. \quad (242)$$

Знак (+) берется в случае  $y > 0$ , а знак (–) – для  $y < 0$ .

Для винтовой дислокации компоненты поля напряжений будут иметь вид

$$\sigma_{yz} = \frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{x^2 + (y \pm p_0)^2}; \quad (243)$$

$$\sigma_{xz} = -\frac{Gb}{2\pi} \frac{y \pm p_0}{x^2 + (y \pm p_0)^2}, \quad (244)$$

где  $p_o = \frac{d}{2}$ .

В полярных координатах эти формулы запишутся следующим образом:

$$\sigma_{z\Theta} = \frac{Gb}{2\pi r} \left( 1 - \frac{d \sin \Theta}{2r} \right); \quad (245)$$

$$\sigma_{zr} = \frac{Gb}{4\pi r} \frac{d \cos \Theta}{r}. \quad (246)$$

Как следует из рассмотренного выше материала, энергию дислокации  $W_d$  можно представить состоящей из двух частей: энергии упругой деформации, запасенной в верхней и нижней областях кристалла, и энергии несовпадения, которая обусловлена искажением связей в плоскости  $y=0$  (модель Пайерлса – Набарро):

$$W_d = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu_o)} + \frac{1}{2} W_p \cos 4\pi\delta, \quad (247)$$

где  $W_p$  – энергия Пайерлса;  $\delta$  – доля вектора сдвига, на которую смещены атомные ряды ( $\delta = \frac{\Delta x}{b}$ ); здесь  $\Delta x$  – смещение атомного ряда;

$$W_p = \frac{Gb^2}{\pi(1-\nu_o)} \exp(-4\pi \alpha_o / b). \quad (248)$$

Периодически изменяющуюся энергию кристалла с дислокацией при ее перемещении в плоскости скольжения называют пайерлсовским рельефом кристалла. Он состоит из впадин и разделяющих их горбов. Напряжение  $\sigma_p$ , необходимое для преодоления этого потенциального барьера, называется напряжением Пайерлса:

$$\sigma_p^l = \frac{2G}{1-\nu_o} \exp(-4\pi \alpha_o / b); \quad (249)$$

$$\sigma_p^s = 2G \exp\left(-\frac{4\pi p_o}{b}\right). \quad (250)$$

Индексы  $l$  и  $s$  обозначают здесь краевую и винтовую дислокации.

Подставляя в эти формулы явные выражения для  $\alpha_o$  и  $p_o$ , получим

$$\sigma_p^l = \frac{2G}{1-\nu_o} \exp\left[-\frac{2\pi d}{b(1-\nu_o)}\right]; \quad (251)$$

$$\sigma_p^s = 2G \exp\left[-\frac{2\pi d}{b}\right]. \quad (252)$$

Отсюда следует, что наиболее подвижными должны быть дислокации, которые имеют наименьшие векторы Бюргерса и лежат в плоскостях, для которых межплоскостные расстояния максимальны.

Основную проблему в теории дислокаций представляет собой описание ядра, т.е. наиболее сложно искаженной части кристалла. Первую атомную модель ядра дислокации в 1938 г. предложили Т.А. Конторова и Я.И. Френкель. В этой модели после разреза кристалла и соответствующего сдвига (см. выше) нижняя его часть представлена синусоидальным энергетиче-

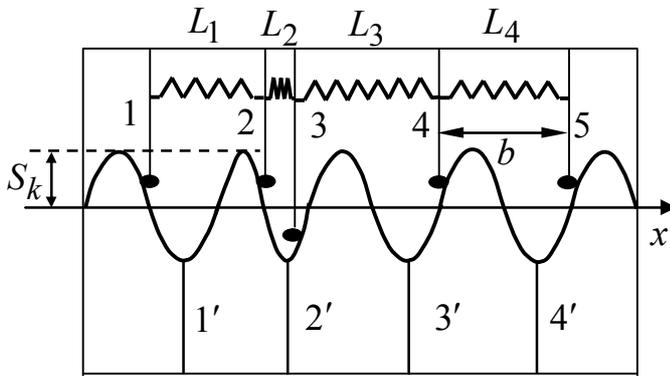


Рис. 17

ским рельефом с амплитудой  $S_k$ . В этом рельефе расположено определенное количество атомов, на единицу большее, чем число потенциальных ям (рис. 17) ( $1', 2', 3', 4'$  – полуплоскости нижней части кристалла; 1, 2, 3, 4, 5 – полуплоскости верхней части кристалла).

В ненапряженном состоянии расстояние между плоскостями равно  $b$ , что модельно представлено ненапряженной пружиной  $L_4$ . Так как в одной из потенциальных ям находятся два атома (2 и 3), то между ними возникают упругие напряжения отталкивания, что модельно представлено сильно сжатой пружиной  $L_2$ .

Рассмотрим закономерности движения вдоль оси  $x$  дефекта, представляющего собой два атома в одной потенциальной яме. Для этого запишем потенциальную энергию цепочки из  $N$  атомов с координатами  $x_1, x_2, \dots, x_N$ . Энергию  $U_1$   $k$ -го атома в произвольной точке синусоидального рельефа представим следующим выражением:

$$U_1 = S_k \left( 1 - \cos \frac{2\pi}{b} x_k \right), \quad (253)$$

а энергию упругого взаимодействия  $U_2$  произвольно расположенных соседних атомов ( $k$  и  $k+1$ ) запишем как

$$U_2 = \frac{K_1}{2} [x_{k+1} - (x_k + d)]^2. \quad (254)$$

Тогда полная энергия  $U_e$  такой цепочки будет

$$U_e = \sum_{k=1}^N S_k \left( 1 - \cos \frac{2\pi}{b} x_k \right) + \sum_{k=1}^N \frac{K_1}{2} [x_{k+1} - (x_k + d)]^2. \quad (255)$$

Перейдем к смещению  $u_k = x_k - d$  и запишем уравнение движения произвольного  $k$ -го атома массой  $m$ :

$$m \frac{d^2 u_k}{dt^2} = -\nabla(U_1 + U_2) = -\frac{2\pi S_k}{b} \sin \frac{2\pi}{b} u_k + K_1 [(u_{k+1} - u_k) - (u_k - u_{k-1})]. \quad (256)$$

Как уже отмечалось выше, нам необходимо найти решение  $u_k(t)$ , описывающее движение вдоль оси  $x$  двух атомов в одной потенциальной яме. Положим, что  $(k+1)$  атом в момент времени  $(t+\tau)$  занимает такое же положение в своей потенциальной яме, как и  $k$ -й атом в момент времени  $t$  (при этом  $\tau > \frac{b}{v}$ ,  $v$  – скорость перемещения дефекта):

$$u_k(t) = u_{k+1}(t+\tau). \quad (257)$$

Разлагая  $u_{k+1}(t+\tau)$  и  $u_{k-1}(t-\tau)$  в ряды Тейлора, получим из уравнения движения:

$$(m - K_1 \tau^2) \frac{d^2 u_k}{dt^2} = M \frac{d^2 u_k}{dt^2} = -\frac{2\pi S_k}{d} \sin \frac{2\pi}{b} u_k, \quad (258)$$

где  $M = m - K_1 \tau^2$ ;  $m = \frac{M}{1 - \left(\frac{v_3}{v}\right)^2}$ ;  $v_3 = \left(\frac{E}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$  – скорость звука;  $\rho$  – плотность

вещества,  $\tau = \frac{d^2 \tau}{dt^2}$ .

В наших рассуждениях

$$E = \frac{K_1}{b}, \quad \rho = \frac{m}{b^3}. \quad (259)$$

Учитывая, что

$$u_{k+1}(t) = u_k(t-\tau) = u_k(t) - \tau \frac{du_k}{dt}; \quad (260)$$

$$(u_{k+1} - u_k)^2 = \tau^2 \left(\frac{du_k}{dt}\right)^2, \quad (261)$$

запишем выражение для полной энергии  $W_d$  всей цепочки, содержащей дислокацию (модельно она представлена в виде двух верхних атомных плоскостей, крайние атомы которых находятся в пределах одной потенциальной ямы):

$$W_d = \sum_k \left\{ S_k \left(1 - \cos \frac{2\pi u_k}{d}\right) + \frac{M}{2} \left(\frac{du_k}{dt}\right)^2 \right\}. \quad (262)$$

Получив из (258) выражение для  $u_k$  и подставив его в (262), в итоге получим

$$W_d = \frac{W_o}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{v_3}\right)^2}}, \quad (263)$$

где  $W_o = \frac{4}{\pi} (m v_3^2 G b)^{\frac{1}{2}}$ . (264)

Из формулы (263) следует, что движение дислокации со скоростью  $v > v_3$  невозможно.

Как указывалось выше, для преодоления потенциального барьера дислокацией необходимо преодолеть критическое напряжение Пайерлса (см. формулы (251) и (252)). В рамках модели Френкеля – Конторовой такие напряжения характеризуются следующей формулой:

$$\sigma_p = \frac{2\pi^3 d}{3b(1-\nu_o)} \exp \left[ -\frac{\pi^2 d}{b} \left( \frac{2}{1-\nu_o} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (265)$$

В кристаллах часто реализуются ситуации, когда вектор Бюргерса не лежит ни в одной из плоскостей легкого скольжения ( $d - \max$ ,  $b - \min$ ). Такие дислокации называются сидячими. Для винтовых дислокаций определенная плоскость, проходящая через вектор  $\vec{\xi}$ , может быть плоскостью скольжения. Возможные значения  $\vec{\xi}$  определяются формулой (265) в соответствии с симметрией решетки. Винтовая дислокация в отличие от краевой и смешанной может повернуть из одной плоскости скольжения в другую, т.е. совершить поперечное скольжение.

В исключительно редких случаях линия дислокации представляет собой прямую линию. Как правило, на дислокации существуют особые точки. К ним в первую очередь следует отнести так называемые перегибы – участки линии дислокации, где она пересекает барьер Пайерлса. Бывают перегибы резкие и плавные (рис. 18). Поскольку перегибы являются отрезками дисло-

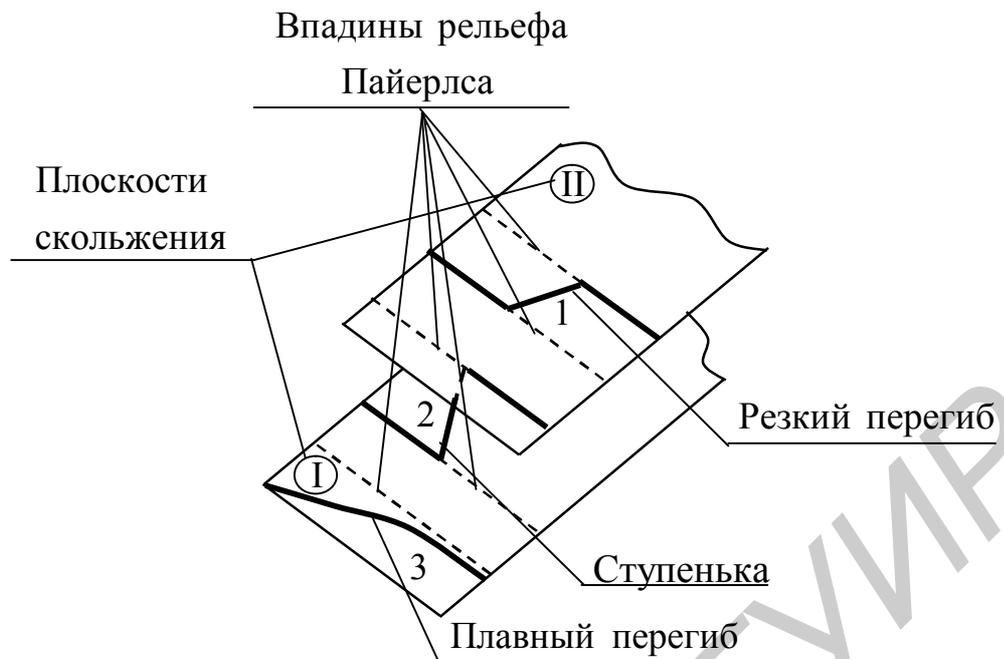


Рис. 18

кации другой ориентации, то можно определить силу  $f_n$  упругого взаимодействия двух перегибов, разделенных расстоянием  $r$  на винтовой дислокации:

$$f_n = \frac{Gb^2}{r}. \quad (266)$$

Подобные выражения для силы взаимодействия имеют место также для краевой и смешанной дислокаций. Одноименные перегибы отталкиваются, а разноименные – притягиваются и стремятся аннигилировать.

Другим типом особой точки на дислокации является ступенька, которая представляет собой участок дислокации одноатомной длины, когда она (дислокация) переходит из одной плоскости скольжения в соседнюю (см. рис. 18). Ступенька может также образовываться при условии, что векторы Бюргерса дислокаций не лежат в одной плоскости скольжения. Кроме того, взаимодействие перегибов на винтовой дислокации может привести к образованию ступеньки.

Очевидно, что под действием касательных напряжений дислокация перемещается в плоскости скольжения (скольжение дислокаций). Однако есть еще один механизм их перемещения – при этом дислокация выходит из плоскости скольжения (переползание). Процесс переползания сопровождается образованием неравновесных точечных дефектов.

### 5.3. Движение дислокаций, их взаимодействие и коллективные эффекты

Силу, действующую на дислокацию, можно определить через работу, необходимую для пластической деформации. Сам процесс пластической деформации может быть представлен как большое число элементарных перемещений дисло-

каций, каждому из которых соответствует элементарная пластическая деформация  $d\varepsilon$ :

$$d\varepsilon = \nu b \rho_d dt, \quad (267)$$

где  $\nu$  – скорость движения дислокации.

Следует отметить, что пластическая деформация осуществляется движением дислокаций разных ориентаций  $\vec{\xi}_i$  и с разными векторами Бюргера  $\vec{b}_i$ . Кроме того, движутся они с разными скоростями  $\nu_i$ .

Силу  $\vec{F}_d$ , действующую на единицу длины дислокации и обуславливающую ее движение, в общем случае можно записать в следующем виде:

$$\vec{F} = (\vec{b} \overset{\wedge}{\sigma}) \times \vec{\xi}, \quad (268)$$

где  $\overset{\wedge}{\sigma}$  – тензор напряжений.

Проекция этой силы на плоскости скольжения и переползания является причиной консервативного и неконсервативного движений. Неконсервативное движение (переползание) сопровождается поглощением или испусканием точечных дефектов:

$$F_k = |\vec{F}| \sin(\vec{n}_k \overset{\wedge}{\vec{F}}); \quad (269)$$

$$F_{nk} = |\vec{F}| \sin(\vec{n}_{nk} \overset{\wedge}{\vec{F}}), \quad (270)$$

где  $\vec{n}_k$  и  $\vec{n}_{nk}$  – единичные векторы нормалей к плоскости скольжения и переползания.

При отсутствии внешних напряжений, но при наличии неравновесной концентрации вакансий дислокация также перемещается по нормали к плоскости скольжения. Избыточные вакансии при этом присоединяются к краю линии полуплоскости. При переползании дислокации этот механизм играет решающую роль, и здесь действует так называемая осмотическая сила.

По найденным полям упругих напряжений дислокаций можно найти упругую энергию тела с дислокацией, которая равна работе  $W_d$  внешних сил, затрачиваемых на образование дислокации.

Для краевой дислокации эта энергия  $W_d^{(\ell)}$  равна (в расчете на единицу длины)

$$W_d^{(\ell)} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu_o)} \ln \frac{R}{r_\gamma}, \quad (271)$$

где  $R$  – расстояние от дислокации при поле, равном нулю (компенсировано полями соседей  $R \sim \rho_d^{\frac{1}{2}}$ ).

Для винтовой дислокации

$$W_d^{(s)} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_{\text{я}}}. \quad (272)$$

Для смешанной дислокации

$$W_d = W_d^{(\ell)} + W_d^{(s)} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu_o)} \ln \frac{R}{r_{\text{я}}} (1 - \nu_o \cos^2 \Theta). \quad (273)$$

Полная энергия дислокации включает также энергию ядра дислокации, т.е. энергию атомов в трубке радиусом  $r_{\text{я}}$ . Анализ показывает, что эта энергия – порядка 1–2 эВ на одну атомную плоскость. Основная часть энергии дислокации сосредоточена в ее упругом поле и составляет порядка 10–15 эВ на одно межплоскостное расстояние. Таким образом, полная энергия дислокации  $W_d \sim Gb^2$ . Эта величина называется еще линейной энергией, или энергией линейного натяжения дислокации. Важным свойством дислокаций является их термодинамическая неравновесность в кристалле в отличие от возможных термодинамически равновесных концентраций вакансий и междоузельных атомов. Это связано с тем, что даже небольшой участок дислокации длиной в 5 межатомных расстояний имеет энергию порядка 50 эВ. Такая энергия значительно превышает энергию тепловых флуктуаций, и в термодинамическом равновесии кристалл дислокаций не содержит. Поскольку дислокации создают напряженно-деформированное состояние кристалла, то между ними возникают упругие силы взаимодействия. В результате этого в зависимости от характеристик дислокаций возможно их притяжение или отталкивание.

Для винтовых дислокаций:

$$F = \frac{G\vec{b}_1\vec{b}_2}{2\pi r}. \quad (274)$$

Как следует из формулы (274), сила взаимодействия является центральной. Винтовые дислокации притягиваются, если  $\vec{b}_1\vec{b}_2 < 0$ , и отталкиваются, если  $\vec{b}_1\vec{b}_2 > 0$ . Энергия взаимодействия (на единицу длины) двух параллельных краевых дислокаций с произвольными векторами Бюргера  $\vec{b}_1$  и  $\vec{b}_2$ , расположенных на расстоянии  $r$ , может быть представлена следующим образом:

$$U_v = -\frac{G}{2\pi} \left[ (\vec{b}_1\vec{\xi})(\vec{b}_2\vec{\xi}) + \frac{(\vec{b}_1 \times \vec{\xi})(\vec{b}_2 \times \vec{\xi})}{1-\nu_o} \right] \ln \frac{r}{r_{\text{я}}} - G \frac{[(\vec{b}_1 \times \vec{\xi})\vec{r}][(\vec{b}_2 \times \vec{\xi})\vec{r}]}{2\pi(1-\nu_o)r^2}. \quad (275)$$

Компоненты силы взаимодействия можно получить из соотношения  $\vec{F} = -\vec{\nabla}U_v$ :

$$F_x = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu_o)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}; \quad (276)$$

$$F_y = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu_o)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}. \quad (277)$$

Под действием силы  $F_x$  вторая дислокация движется консервативно в соответствующей плоскости, а под действием силы  $F_y$  она переползает в направлении оси  $y$ . Из формулы (276) следует, что при  $x = 0$  и (или)  $x = y$  взаимодействие равно нулю. При  $x > y$   $F_x > 0$ , что соответствует отталкиванию дислокаций, а при  $x < y$   $F_x < 0$  – что соответствует притяжению. Следовательно, линии  $y = \pm x$  являются положениями неустойчивого равновесия. В точках  $x = 0$  равновесие устойчиво. В случае разноименных векторов Бюргерса все направления сил меняются на обратные.

Существуют два типа устойчивых конфигураций взаимодействующих дислокаций:

- типа стенки для одноименных дислокаций;
- шахматное расположение для разноименных дислокаций.

Для чисто винтовых дислокаций устойчивые конфигурации отсутствуют. Как следует из формулы (274), разноименные дислокации всегда притягиваются, а одноименные – отталкиваются. Винтовые дислокации могут образовывать устойчивую конфигурацию в том лишь случае, если имеется два набора дислокаций, отличающихся направлением осей, а следовательно, векторов Бюргерса.

Взаимодействие дислокаций возможно не только на больших расстояниях через дальнедействующие поля, но и при их непосредственном соприкосновении (дислокационные реакции). Тем не менее результат такого взаимодействия часто определяется изменением энергии дальнедействующих полей напряжений. Следствием такой реакции является объединение нескольких дислокаций в одну или расщепление одной дислокации на несколько. Направление реакции, по которому пойдет процесс, определяется критерием Франка, учитывающим изменение дальнедействующих полей напряжений:

$$b_1^2 > \sum_{i=2}^n b_i^2; \quad (278)$$

$$b_1^2 < \sum_{i=2}^n b_i^2. \quad (279)$$

Согласно выражению (278), энергетически выгодно расщепление дислокации с вектором  $\vec{b}_1$  на дислокации с векторами  $\vec{b}_2, \dots, \vec{b}_n$ . Если справедливо выражение (279), то выигрыш в энергии достигается при объединении дислокаций с векторами Бюргерса  $\vec{b}_2, \dots, \vec{b}_n$  в дислокацию с соответствующим вектором  $\vec{b}_1$ . Если линия дислокации близка к поверхности, то часть ее поля напряжений обрывается. Дислокации взаимодействуют с поверхностью, стремясь либо выйти на поверхность, либо расположиться в направлении, перпендикулярном поверхности. «Всплывание» дислокации на поверхность наблюдается экспериментально. Как уже известно, поверхность тела, содержащего дислокацию, должна быть

свободна от напряжений, а поскольку поле дислокации является дальнодействующим, то, вообще говоря, кристалл должен быть бесконечно большим, чтобы напряжения на его поверхности были близки к нулю.

Пусть дислокация расположена вблизи поверхности (и параллельна ей). В таком случае она должна создавать на поверхности напряжение. Такая ситуация возможна лишь в том случае, когда на указанную поверхность действуют другие тела, чего на самом деле нет. Для разрешения такого парадокса предполагается, что в кристалле создается еще одно поле напряжений, уравнивающее на поверхности поле напряжений дислокации. Это новое поле создает силу, перемещающую дислокацию к поверхности, что приводит к уменьшению энергии кристалла (так как уход термодинамически неравновесного дефекта – дислокации – из объема есть энергетически выгодный процесс). Силу взаимодействия дислокации с поверхностью в рамках такого подхода можно модельно представить, если на таком же расстоянии от поверхности (в «вакууме») поместить мнимую дислокацию обратного знака (с  $\vec{b}_{mn} = -\vec{b}$ ), так называемую дислокацию изображения. Разноименные дислокации притягиваются, и, следовательно, дислокация в кристалле подвержена действию выталкивающей силы.

Две взаимодействующие между собой дислокации, разделенные расстоянием  $l$  и имеющие разные знаки (разноименные), называются дислокационным диполем с плечом  $l$ . Диполь может аннигилировать путем встречного переползания дислокаций. Разноименные дислокации, имеющие одну плоскость скольжения, притягиваются друг к другу и аннигилируют. Разноименные винтовые дислокации аннигилируют, даже если они не лежат в одной плоскости скольжения.

#### 5.4. Многоуровневая модель формирования дефектов

Как уже указывалось ранее, деформация твердых тел осуществляется путем движения дислокаций (см. формулу (267)). Такое движение, как правило, сопровождается размножением дислокаций по ряду механизмов. Однако чисто дислокационный механизм обеспечивает деформацию в узком интервале напряжений. Если начальные стадии деформации представляют собой линейное перемещение дислокаций (ламинарное течение дислокационной жидкости), то дальнейшее увеличение нагрузки приводит к развитию соответствующих неустойчивостей и нарушению ламинарности, что связано с формированием поворотных моментов, действующих на элементы среды. Особую роль здесь начинают играть коллективные эффекты в системе дислокаций. Это связано с тем, что энергия взаимодействия дислокаций пропорциональна квадрату их плотности, а собственная энергия – первой степени плотности. Из этого следует, что при некоторой критической плотности  $\rho_d^k$  ( $10^{13}$ - $10^{15}$   $m^{-2}$  для металлов) перемещение отдельной дислокации становится невозможным и такая совокупность взаимодействующих дислокаций приобретает свойства автономного дефекта другого уровня (дисклинация). И теперь уже этот дефект будет определять дальнейшее

поведение кристалла. Можно также предположить, что при росте концентрации дисклинаций и «включении» взаимодействия между ними при их критической концентрации начнется формирование дефектов следующего уровня – диспираций и т.д.

При рассмотрении таких процессов следует учитывать масштабные уровни, на которых развиваются указанные трансляционно-ротационные процессы. При росте нагрузки процесс деформации захватывает все большее количество уровней. Первым в этом отношении можно назвать так называемый мезоскопический уровень (0,1 – 1,0 мкм). Здесь взаимодействие дислокаций уже начинает существенно влиять на пластические свойства кристалла. Но, с другой стороны, дислокаций еще недостаточно и по их перемещению нельзя проводить усреднение, переходя к континуальному приближению. Длины пробега дислокаций могут превышать размеры этого уровня, в связи с чем объемы с такими размерами обладают необычными как для дискретной физики (кристаллы), так и для механики (континуальная физика) свойствами. При увеличении деформации захватываются десятки и сотни мезоскопических уровней и происходят качественные изменения.

Следует отметить, что на всех уровнях деформация идет так же, как и на микроуровне – путем зарождения и движения дефектов. На микроуровне такими дефектами являются дислокации, которые можно классифицировать как дефекты первого порядка. Средой, в которой они создаются, является идеальный кристалл (рождение из «вакуума»). Дефекты второго порядка – дисклинации, имеющие, кроме трансляционных, еще и поворотные сдвиги, создаются из среды связанных между собой дислокаций. Дислокационное поле, порождающее дисклинации, является как бы «перенормированным вакуумом». Как уже отмечалось выше, на поле взаимодействующих дисклинаций возможна генерация дефектов третьего порядка – диспираций.

Появление дисклинаций связано с развитием дислокационной неустойчивости, причем их появление требует определенного пространственного масштаба. Это связано с тем, что масштаб ротаций требует достаточно большого количества «участников» процесса деформации для реализации поворота.

Зарождение дефектов нового уровня на поле сильно взаимодействующих дефектов предыдущего уровня (коллективные эффекты) в кристаллах должно приводить к появлению нового качества у кристалла как единого целого, аналогично явлению фазового перехода. Дислокации являются физической причиной появления картанова кручения, а дисклинации приводят к появлению кривизны Римана – Кристоффеля. В этой связи кристалл с дислокациями обладает метрикой Эвклида, а кристалл с дисклинациями, приводящими к появлению осей симметрии 5-го и 7-го порядков, запрещенных в мире бездефектных кристаллов, представляет собой начальную стадию процесса перехода кристалла в аморфное состояние.

## Дисклинация

Простейшие модельные представления дислокаций и дисклинаций основаны на разрезе (мысленном) определенных геометрических фигур (например полых цилиндров) и смещении и сдвиге границ (плоскостей) разреза друг относительно друга. Поля напряжений, возникающих при этом в окру-

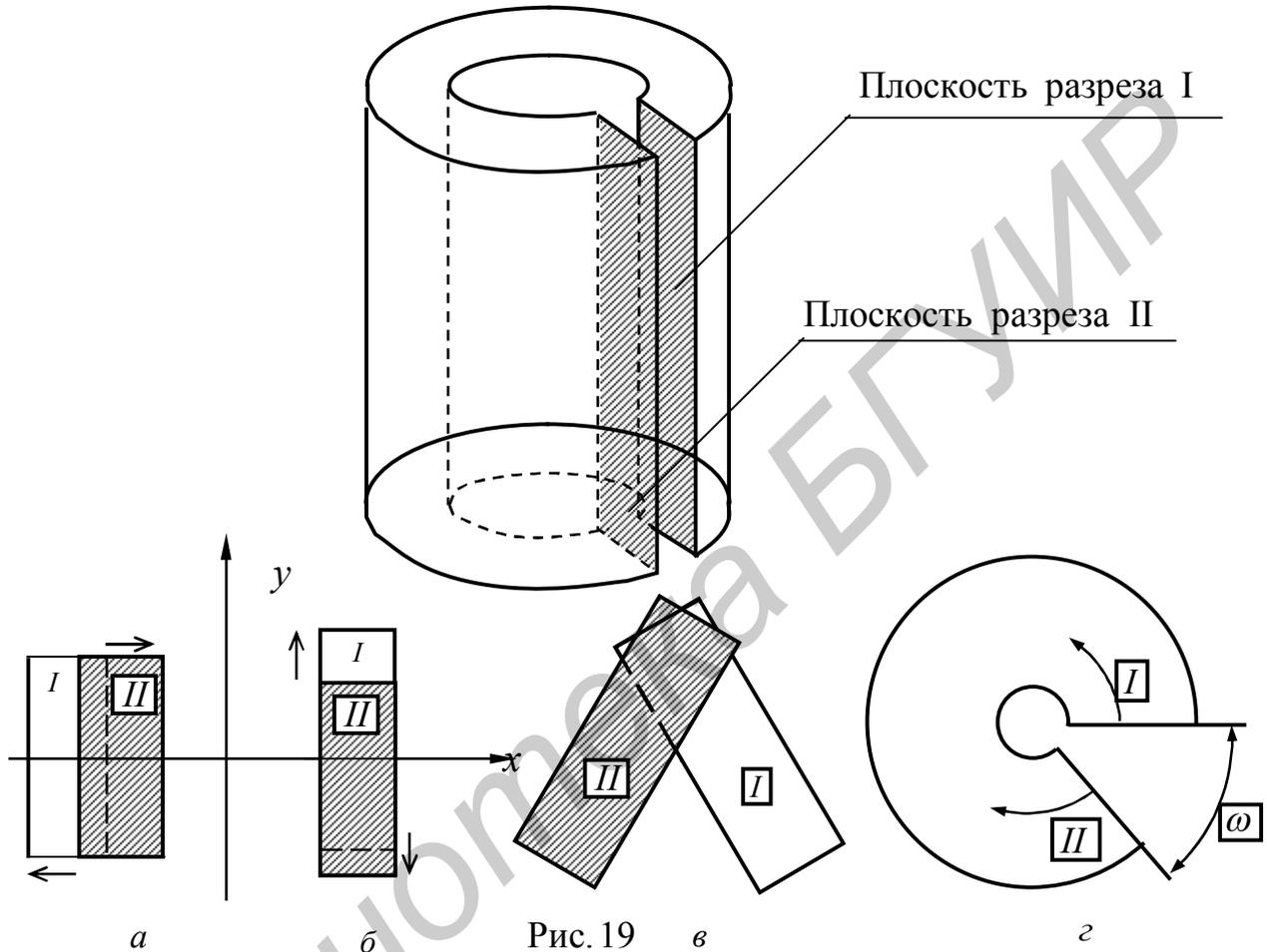


Рис. 19

жающем материале, рассчитываются в рамках континуальной теории упругости (рис. 19).

На рис. 19 представлены несколько возможных вариантов сдвигов и смещений краев разреза относительно друг друга. Смещение плоскостей I и II вдоль оси  $x$  (рис. 19, *a*) соответствует образованию краевой дислокации, смещение в направлении оси  $y$  приводит к образованию винтовой дислокации (рис. 19, *б*). Сдвиг плоскостей I и II относительно друг друга на определенный угол (рис. 19, *в*) соответствует образованию дисклинации кручения, а разворот берегов разреза на угол  $\omega$  (рис. 19, *г*) представляет собой формирование клиновой дисклинации.

Мощность дисклинации (аналог вектора Бюргерса) определяется формулой

$$\bar{\omega} = \oint \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial \bar{r}} d\bar{r}, \quad (280)$$

где  $\vec{\Omega}$  – вектор поворота.

Если края разреза одновременно сместить на вектор  $\vec{b}$  и подвергнуть взаимному повороту на угол  $\omega$ , то получившийся дефект в материале будет представлять собой одновременно и дислокацию и дисклинацию. Разрывы векторов поворота  $\vec{\Omega}$  и смещения  $\vec{u}$  на противоположных берегах разреза могут быть представлены следующим образом:

$$\vec{\Omega}_I - \vec{\Omega}_{II} = \vec{\omega}, \quad \vec{u}_I - \vec{u}_{II} = \vec{b} + \vec{\omega} \times \vec{r}. \quad (281)$$

Индексы I и II, как и прежде, относятся к противоположным берегам (плоскостям разреза):

$$\vec{b} = \oint_L (\vec{\varepsilon} + \vec{r} \times \vec{\nabla} \times \vec{\varepsilon}) d\vec{r}; \quad (282)$$

$$\vec{\omega} = \oint_L \vec{\nabla} \times \vec{\varepsilon} \times d\vec{r}. \quad (283)$$

Формулы (282) и (283) следуют из соотношений:

$$\frac{d\vec{\Omega}}{d\vec{r}} = \vec{\nabla} \times \vec{\varepsilon}; \quad \frac{d\vec{u}}{d\vec{r}} = \vec{\varepsilon} + \vec{r} \times \vec{\nabla} \times \vec{\varepsilon};$$

здесь  $\vec{\varepsilon}$  – тензор деформации.

Образование дисклинации можно представить как реакцию матрицы на удаление части материала кристалла (рис. 20) и сведения краев OA и OB друг к другу. В данном конкретном случае удален 90-градусный сегмент AOB. Это так называемая 90-градусная клиновая дисклинация. Она вносит в кристалл новое качество: ось симметрии 4-го порядка преобразуется в поворотную ось третьего порядка. 60-градусная клиновая дисклинация приводит к образованию в кристалле с осью 6-го порядка оси симметрии 5-го порядка.

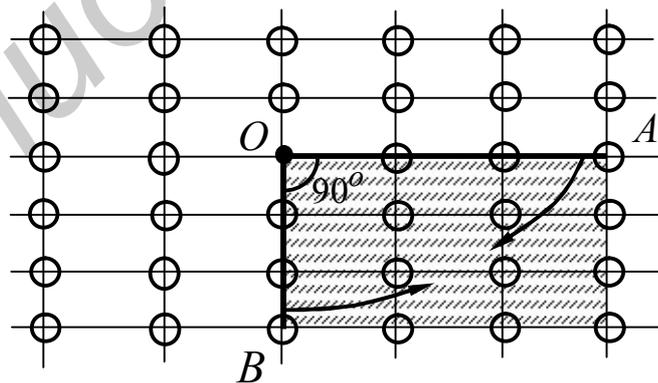


Рис. 20

Энергия дисклинации  $W_D$  (в расчете на единицу длины) на много порядков больше энергии дислокации:

$$W_D \sim \frac{G\omega^2 R^2}{16\pi(1-\nu_0)}, \quad (284)$$

где  $R$  характеризует размеры кристалла.

Движение дисклиний, так же как и дислокаций, носит как консервативный характер (скольжение без поглощения или испускания точечных дефектов), так и может быть неконсервативным (переползание с участием точечных дефектов).

Библиотека БГУИР

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. – М.: Наука, 1973.
2. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. – М.: Наука, 1976.
3. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977.
4. Вопросы теории дефектов в кристаллах: Сб. научных трудов. – Л.: Наука, 1987.
5. Квасов Н.Т. Загадка движения (Мир и его описание человеком) //Человек. Общество. Мир. 1997. №7. С. 92-112.
6. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1977.
7. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978.
8. Кристи Р., Питти А. Строение вещества: введение в современную физику. – М.: Наука, 1969.
9. Наркевич И.И., Волмянский Э.И., Лобко С.И. Физика для вузов: В 2 т. – Мн.: Выш. шк., 1992.
10. Нелаев В.В. Многомерное моделирование имплантационных процессов в технологии микроэлектроники методом молекулярной динамики и в континуальном приближении: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Мн.: БГУИР, 2001.
11. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. – М.: Наука, 1985.
12. Савельев И.В. Курс общей физики: В 3 т. – М.: Наука, 1987.
13. Суханов А.Д. Лекции по квантовой физике. – М.: Высш. шк., 1991.
14. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике: В 9 ч. – М.: Мир, 1976.
15. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. – М.: Атомиздат, 1972.
16. Шпольский Э.В. Атомная физика: В 2 т. – М.: Наука, 1974.

**Учебное издание**

**Квасов Николай Трофимович**

ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ

Редактор Т.Н. Крюкова  
Корректор Е.Н. Батурчик

---

Подписано в печать 16.03.06.  
Гарнитура «Таймс».  
Уч.-изд. л. 9,6.

Формат 60x84 1/16.  
Печать ризографическая.  
Тираж 150 экз.

Бумага офсетная.  
Усл. печ. л. 9,88.  
Заказ 649.

---

Издатель и полиграфическое исполнение: Учреждение образования  
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»  
Лицензия на осуществление издательской деятельности №02330/0056964 от 01.04.2004.  
Лицензия на осуществление полиграфической деятельности №02330/0131518 от 30.04.2004.  
220013, Минск, П. Бровки, 6