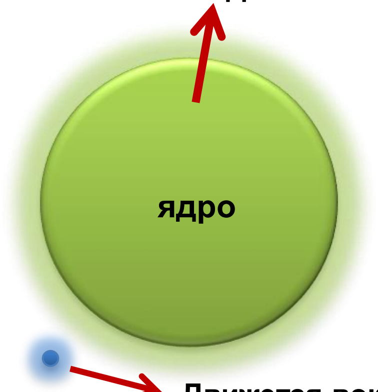
Сегодня: воскресенье, 12 мая 2024 г.

Лекция 21. Зонная теория

Предположения-постулаты

1. **приближение Борна-Оппенгеймера (адиабатическое приближение) – учитывает разницу в массах электронов и ядер (m_e= 9,10·10^{-31} кг, m_p= 1,67·10^{-27} кг).**



2. Приближение периодического потенциала – расположение атомов периодическое, т.е. поле должно быть периодическим и иметь период, равный постоянной решетки

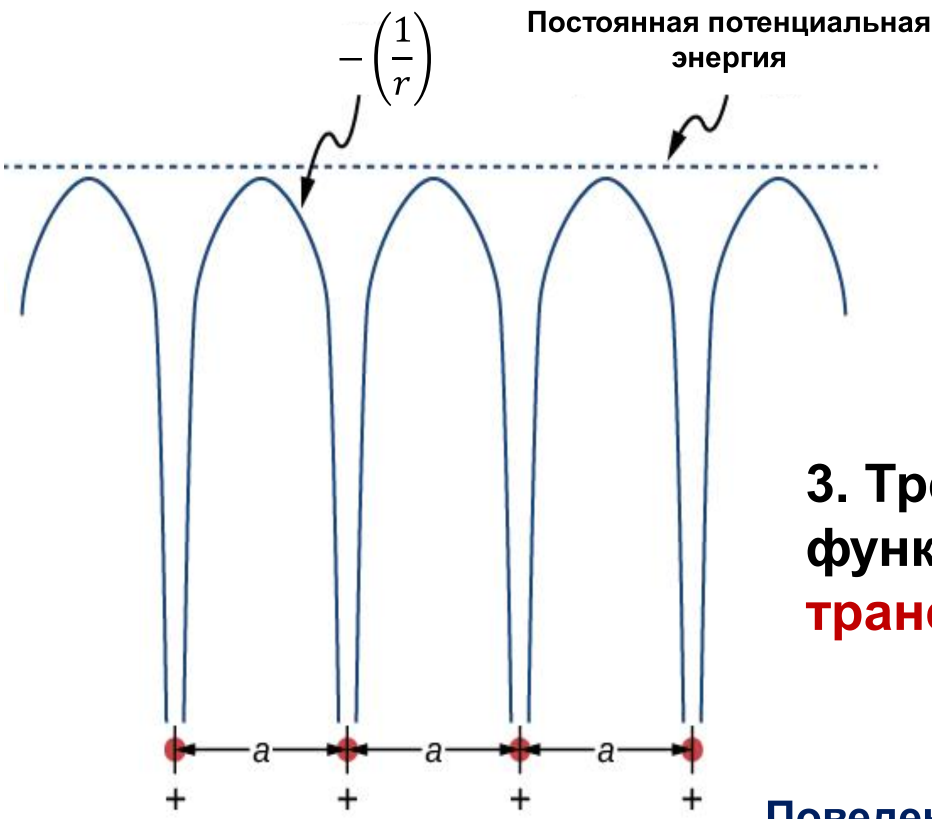
$$\boxed{U(x+a)=U(x)}$$

3. Одноэлектронное приближение (метод Хартри-Фока) – идеальный электронный газ в эффективном внешнем поле

$$\boxed{U = U_{эфф} = U_{ядер} + U_{эл}}$$

Положения-допущения

Металл = N положительных ионов и $N_e = ZN$ электронов. Электронная и ионная системы взаимодействуют между собой. Электроны не могут покинуть кристалл, нужна работа выхода



1. Движение электрона описываем уравнением Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + U(x)\Psi = E\Psi$$

2. Теорема Блоха:

$$\Psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx}$$

- электрон не локализован около одного определенного узла решетки, а принадлежит кристаллу в целом.

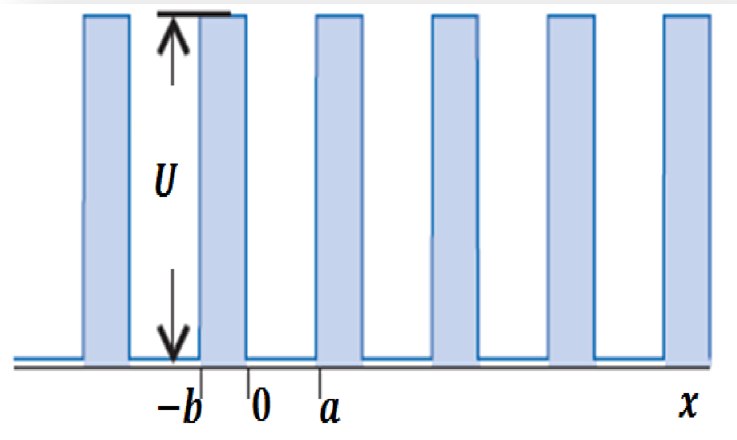
3. Требования на волновую функцию электронов в металле: трансляционная инвариантность

$$u_k(x+a) = u_k(x)$$

Поведение электрона в одной ячейке ничем не отличается от любой другой ячейки.

МОДЕЛЬ КРОНИГА-ПЕННИ

$$U(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \\ U & a < x < b \end{cases}$$



функция Блоха

$$\boxed{\Psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx}}$$

Подстановка в уравнение Шредингера:

$$u''_k + 2iku'_k - \left(\frac{2m}{\hbar^2}(U-E) + k^2\right)u_k = 0$$

Введем два параметра

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad \beta^2 = \frac{2m(U-E)}{\hbar^2}$$

запишем уравнения для двух областей

$$а)\ U = 0: \quad u''_k + 2iku'_k + (\alpha^2 - k^2)u_k = 0$$

$$б)\ U \neq 0: \quad u''_k + 2iku'_k - (\beta^2 + k^2)u_k = 0$$

Волновые функции и их первые производные непрерывны на границах между областями.

$$а)\ u_k(x) = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x}$$

$$б)\ u_k(x) = Ce^{(\beta-ik)x} + De^{-(\beta+ik)x}$$

$$A+B-C-D=0$$

$$Ae^{i(\alpha-k)a}+Be^{-i(\alpha+k)a}-Ce^{-(\beta-ik)b}-De^{(\beta+ik)b}=0$$

$$i(\alpha-k)A-i(\alpha+k)B-(\beta-ik)C+(\beta+ik)D=0$$

$$i(\alpha-k)Ae^{i(\alpha-k)a}-i(\alpha+k)Be^{-i(\alpha+k)a}-(\beta-ik)Ce^{-(\beta-ik)b}+(\beta+ik)De^{(\beta+ik)b}=0$$

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ e^{i(\alpha-k)a} & e^{-i(\alpha+k)a} & -e^{(\beta-ik)b} & -e^{(\beta+ik)b} \\ i(\alpha-k) & -i(\alpha+k) & -(\beta-ik) & (\beta+ik) \\ i(\alpha-k)e^{i(\alpha-k)a} & -i(\alpha+k)e^{-i(\alpha+k)a} & -(\beta-ik)e^{(\beta-ik)b} & (\beta+ik)e^{(\beta+ik)b} \end{vmatrix} = 0$$

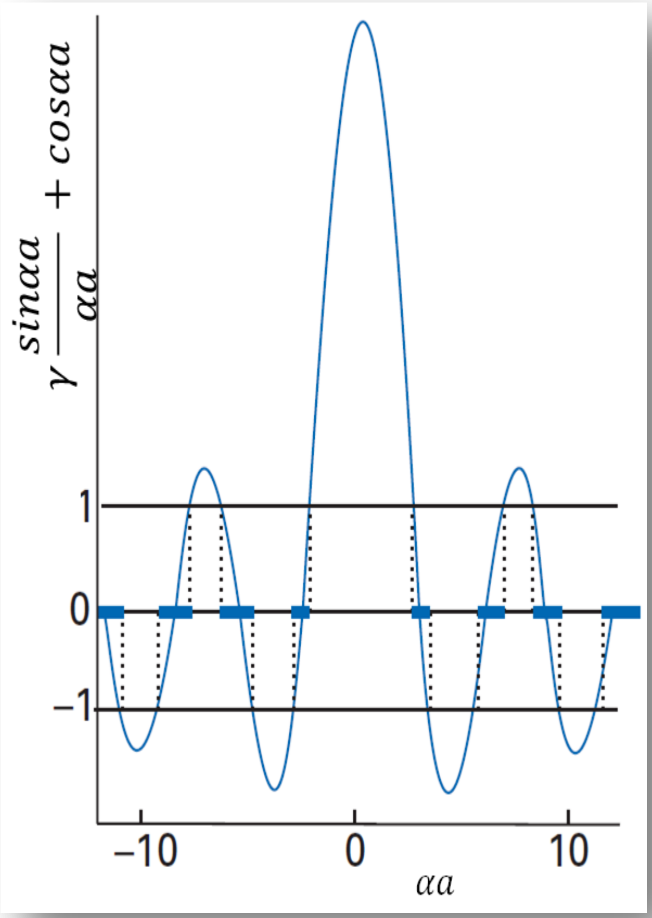
$$\boxed{\left(\frac{\beta^2-\alpha^2}{2\alpha\beta}\right) sh\beta b\ sin\alpha a + ch\beta b\ cos\alpha a = cosk(a+b)}$$

Упростим $\boldsymbol{U \to \infty}$,
$\boldsymbol{b \to 0}$,
$\boldsymbol{Ub = const}$**:**

$$\boxed{\gamma \frac{sin\alpha a}{\alpha a} + cos\alpha a = coska, \quad \gamma = \frac{mUba}{\alpha\hbar^2}}$$

$$\gamma\frac{\sin\alpha a}{\alpha a}+\cos\alpha a=\cos ka,\quad \gamma=\frac{3}{2}\pi$$

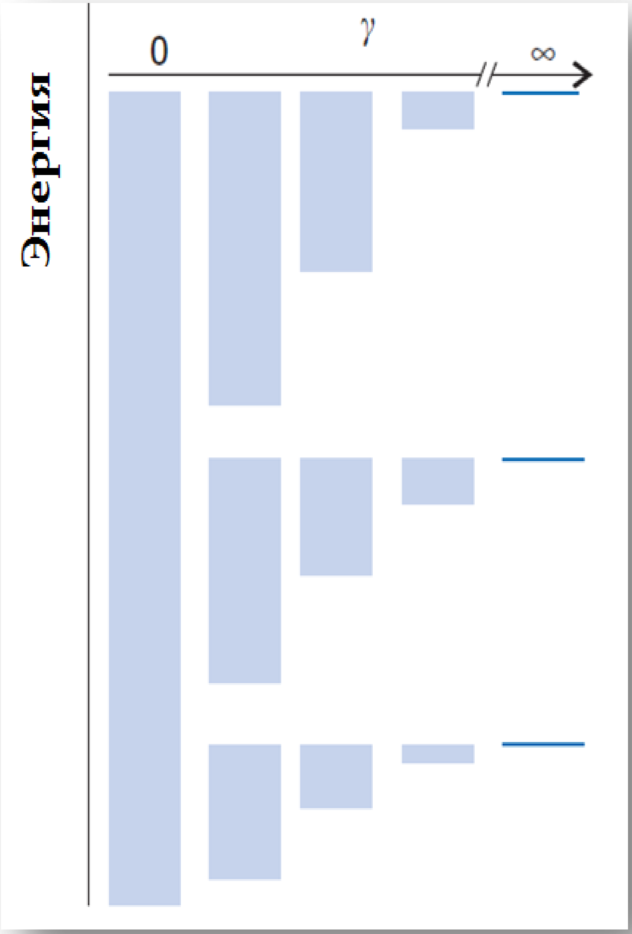
Замечания: **1. правая часть $\cos ka \in[-1,1]$, поэтому только определенные значения αa (E, $\alpha \propto E^{1/2}$) дают решения.**



2. Решения соответствуют ряду допустимых полос, разделенных промежутками.

3. Ширина разрешенных полос растет с увеличением энергии.

4. С увеличением глубины ямы разрешенные области сужаются и сходятся.



Задачка: асимптотика

Покажите, что для набора бесконечно глубоких потенциальных ям энергетический спектр твердого тела становится спектром набора независимых потенциальных ям.

Решение. **При $\gamma \to \infty$, первый член в уравнении доминирует над двумя другими,**

$$\boxed{\gamma \frac{\sin\alpha a}{\alpha a} + \cos\alpha a = \cos ka, \quad \gamma = \frac{mUba}{\alpha\hbar^2}} \Rightarrow \qquad \gamma \frac{\sin\alpha a}{\alpha a} \cong 0$$

Уравнение имеет решения только для $\boldsymbol{\alpha a = \pm n\pi,\ n = 1, 2, \ldots}$. Отсюда разрешенные значения энергии

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\boxed{E_n = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} = \frac{n^2h^2}{8ma^2}}$$

как для частицы в одиночной яме

Задачка: асимптотика

Покажите, что для набора мелких потенциальных ям энергетический спектр периодического твердого тела становится кинетической энергией свободной частицы.

Решение. **При $\gamma \to 0$**

$$\boxed{\gamma \frac{\sin\alpha a}{\alpha a} + \cos\alpha a = \cos ka}$$

$$\Rightarrow \quad \cos\alpha a = \cos ka \quad \Rightarrow \quad \alpha = k$$

$$\alpha^2 = k^2$$

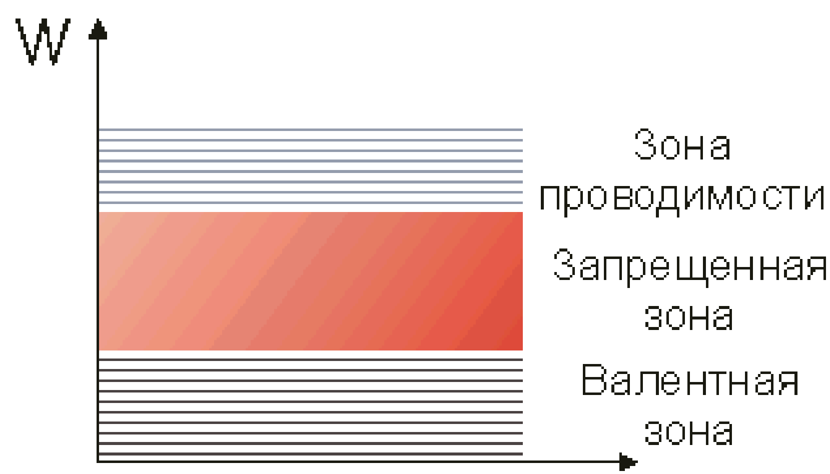
$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = k^2$$

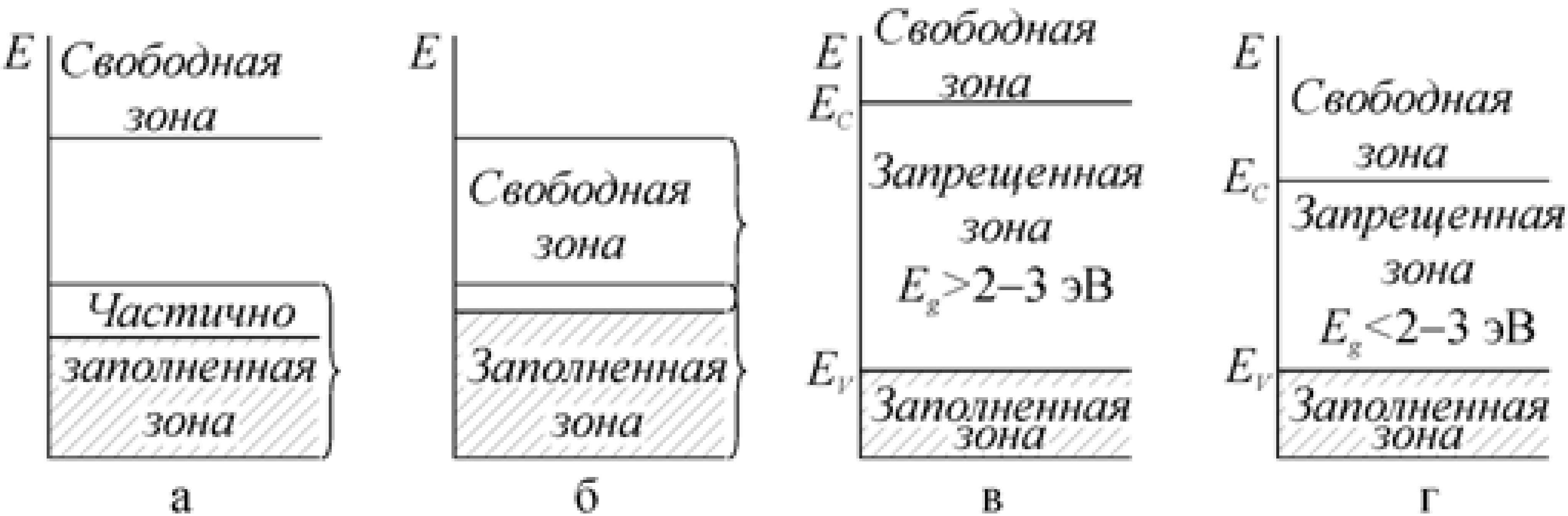
$$\Rightarrow \quad E = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad E = \frac{2\pi^2}{\lambda^2} \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 m}$$

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \left\{\lambda = \frac{h}{m\upsilon}\right\} = \frac{h^2 m^2 \upsilon^2}{2mh^2} = \frac{m\upsilon^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$$

точно как для свободной частицы

Заполнение электронами зон в металлах, диэлектриках и полупроводниках





металлы **диэлектрики** **полупроводники**

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО ТЕЛА

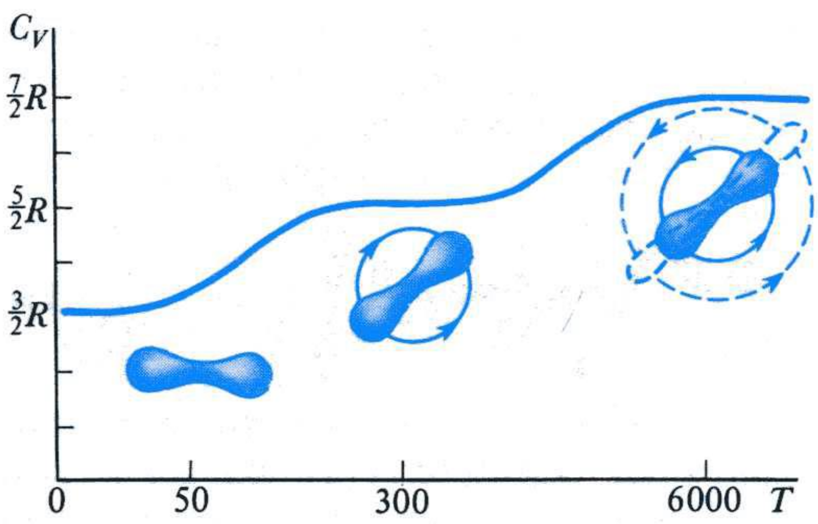
Внутренняя энергия идеального газа:

$$\boxed{U = \frac{i}{2}\frac{m}{\mu}RT}$$

$$\boxed{C_{\nu V} = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \frac{1}{\nu}\left(\frac{dU + \delta A}{dT}\right)_V = \frac{i}{2}R}$$

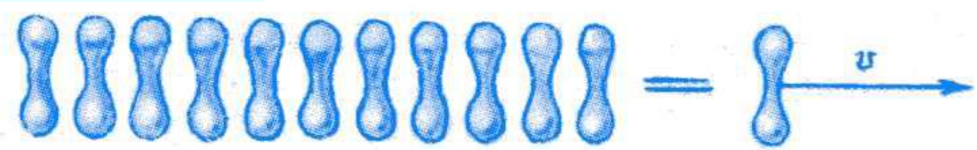
Молярная теплоемкость

Теплоемкость не зависит от температуры!



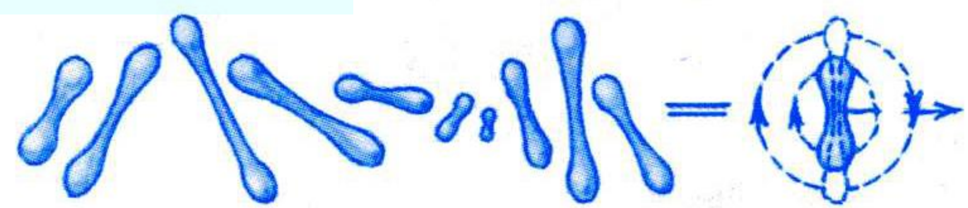
Экспериментальная зависимость Cv молекулярного водорода от T

$T = 50\,\text{К}$



$T = 300\,\text{К}$

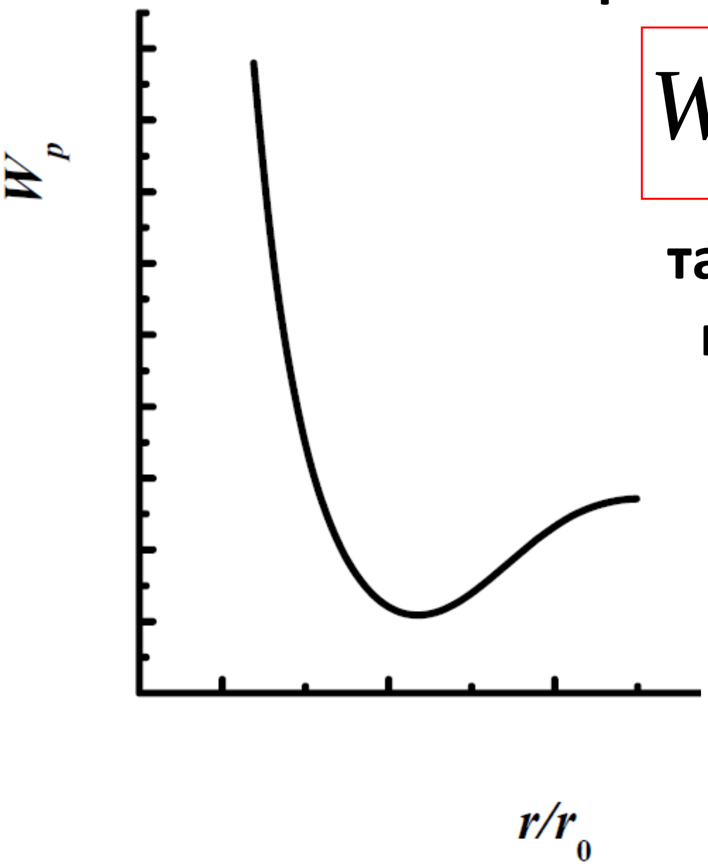
$T = 6000\,\text{К}$



Закон Дюлонга Пти

Энергия одной молекулы твердого тела:

$$W_0 = U + T = 2\left\langle W_{0k} \right\rangle$$



так как средние значения кинетической и потенциальной энергии гармонического осциллятора равны

$$U = 2\frac{3}{2}RT$$

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 2\frac{3}{2}R = 3R$$

$$C_V = 3R$$

Закон Дюлонга Пти

Теплоемкость электронного газа

По классическим представлениям свободные электроны в металле – аналог одноатомного идеального газа. Его молярная теплоемкость:

$$\boxed{C_v = \frac{3}{2}R}$$

По закону Дюлонга и Пти молярная теплоемкость решетки:

$$\boxed{C_v = 3R}$$

С учетом закона Дюлонга и Пти молярная теплоемкость простых металлических твердых тел:

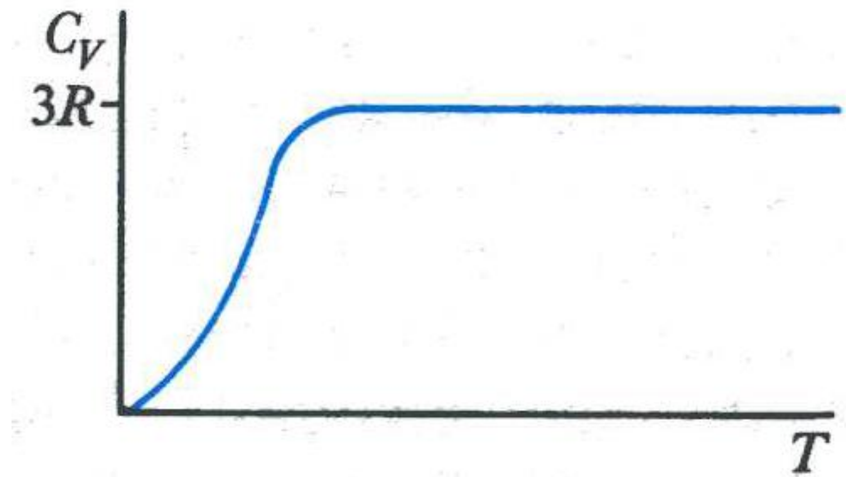
$$\boxed{C_v = 3R + \frac{3}{2}R = 4{,}5R}$$

Проблемы классической теории теплоемкости кристаллов

1. При комнатной температуре некоторые твердые тела (алмаз, бериллий, кремний, бор) имеют молярную теплоемкость меньше 3R.

2. Молярная теплоемкость этих тел зависит от температуры.

3.Экспериментальный график зависимости молярной теплоемкости твердых тел от температуры



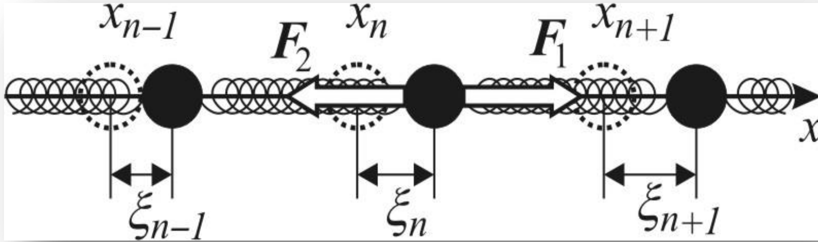
4. Молярная теплоемкость металлов и не металлов одинакова: нет вклада электронного газа.

Колебания кристаллической решетки

Задача

Модель твердого тела: на проволоку длиной *L* нанизаны *N* одинаковых шариков, которые могут перемещаться по проволоке без трения. Масса одного шарика m . Шарики соединены одинаковыми пружинами, характеризующихся жесткостью β . Длина a недеформированной пружины совпадает со средним расстоянием между шариками L/N. Для имитации бесконечно длиной цепочки проволока соединена в кольцо, а первый и последний шарики соединены такой же пружинкой, как и все остальные.

Считая что $N \gg 1$, найти закон дисперсии $\omega(k)$ и групповую скорость $\upsilon_{гр}$ бегущих в колечке волн.



- **Рассмотрим три соседних шарика n – 1, n, n +1**

$$\xi_{n+1} > \xi_n > \xi_{n-1}$$

- **закон Гука и сила, действующая на n-й шарик со стороны (n + 1)**

$$F_{1x} = \beta\left(l - l_0\right) = \beta\left[a\left(n+1\right) + \xi_{n+1} - an - \xi_n - a\right]$$

$$= \beta\left(\xi_{n+1} - \xi_n\right)$$

Из условия $N \gg 1$ следует, что $L \gg a$
→ любые 3 соседних шарика лежат на одной прямой
Введем координату x

каждый шарик колеблется около своего положения равновесия

$$x_0 = an = const,$$
$$n = 1, 2, 3, \cdots$$

- **сила, действующая на n-й шарик со стороны (n - 1)**

$$F_{2x} = -\beta\left[an + \xi_n - a\left(n-1\right) - \xi_{n+1} - a\right]$$

$$= -\beta\left(\xi_n - \xi_{n-1}\right)$$

Смещение n-го шарика из положения равновесия

$$\xi_n(t) = x_n(t) - an$$

- **Уравнение движения n-ого шарика:**

$$m\frac{d^2}{dt^2}\left(x_{0x} + \xi_n\right) = F_{1x} + F_{2x}$$

$$m\ddot{\xi}_n = \beta\left(\xi_{n+1} - \xi_n\right) - \beta\left(\xi_n - \xi_{n-1}\right)$$

$$m\ddot{\xi}_n = \beta\left(\xi_{n+1} - 2\xi_n + \xi_{n-1}\right)$$

Решение ищем в виде бегущей волны:

$$\xi_n = Ae^{i\left(\omega t - kx_n\right)}$$

$$\Rightarrow \xi_n = Ae^{i\left(\omega t - kan\right)}$$

$$\xi_{n-1} = \xi_n e^{ika}$$

$$\Rightarrow \xi_{n+1} = \xi_n e^{-ika}$$

$$\ddot{\xi}_n = -\omega^2 \xi_n$$

$$-m\omega^2 \xi_n = \beta\left(\xi_n e^{ika} - 2\xi_n + \xi_n e^{-ika}\right)$$

$$-m\omega^2 = \beta\left(e^{ika} - 2 + e^{-ika}\right)$$

$$\boxed{\cos\varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}, \quad \sin\varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i}}$$

$$-m\omega^2 = -4\beta\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

$$\boxed{\omega\left(k\right) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\left(\frac{ka}{2}\right)\right|}$$

Закон дисперсии акустических волн

- **Групповая скорость бегущих волн:**

$$\boxed{\upsilon_{гр} = \left|\frac{d\omega}{dk}\right| = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\cos\left(\frac{ka}{2}\right)\right|}$$

Анализируем:

1. **В пределе длинных волн**

$$|k|a = \left|\frac{2\pi}{\lambda}\right| \ll 1$$

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\left(\frac{ka}{2}\right)\right| \approx 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\frac{ka}{2}\right| = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}|k|$$

$$\omega(k) \simeq c|k|, \quad c = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}$$

$$\boxed{\upsilon_{гр} = \left|\frac{d\omega}{dk}\right| = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\cos\left(\frac{ka}{2}\right)\right|}$$

Проведем оценку

$$a \simeq 10^{-8}\ \text{см}, \quad m_p = 1{,}67\cdot 10^{-27}\,\text{кг}$$

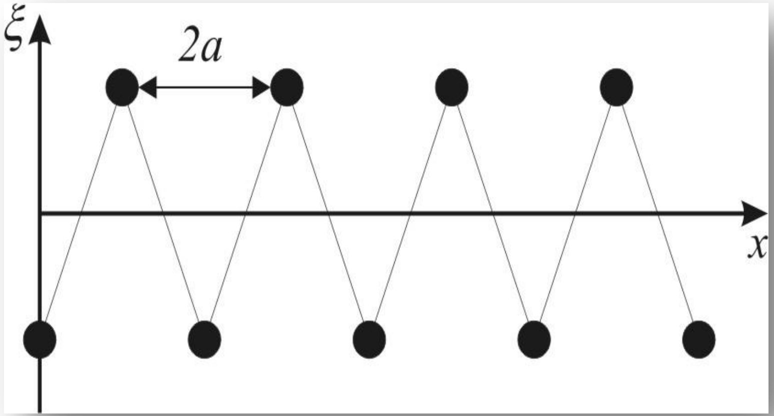
$$\beta = \frac{[F]}{[\xi]} = \frac{[F][\xi]}{[\xi]^2} = \frac{\text{Дж}}{м^2}$$

$$\beta = \frac{E_{св}}{a^2} \simeq [10\text{эВ}] = \frac{1{,}6\cdot 10^{-17}\text{Дж}}{10^{-20}\text{м}^2} \simeq 160\,\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$$

$$c = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} = 10^{-10}\,\text{м}\sqrt{\frac{160\,\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}}{1{,}67\cdot 10^{-27}\,\text{кг}}} \simeq 30952\,\frac{\text{м}}{\text{с}}$$

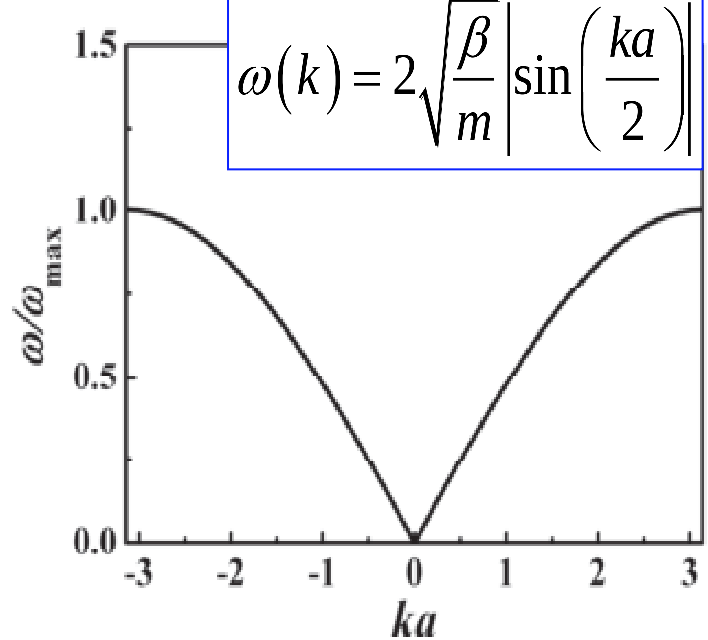
Скорость звука в твердых телах

2. k не может быть сколь угодно большим. Минимальная длина волны равна 2a – соседние шарики смещаются в противоположных направлениях



$$\boxed{k_{\max} = \frac{2\pi}{\lambda_{\min}} = \frac{2\pi}{2a} = \frac{\pi}{a}}$$

То есть, все физически различные состояния цепочки лежат в интервале $\boldsymbol{k} \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$, называемом **первой зоной Бриллюэна.**



$$\boxed{\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\left(\frac{ka}{2}\right)\right|}$$

3. Внутри первой зоны Бриллюэна *k* может принимать только дискретные значения: периодическое граничное условие:

$$\xi(x) = \xi(x+L)$$

$$\Uparrow \; \xi_n = Ae^{i(\omega t - kx_n)} \qquad \Rightarrow e^{ikL} = 1$$

$$\Rightarrow \boxed{k = \frac{2\pi}{L}n, n \in Z}$$

Задача

Простейшая модель твердого тела: на проволоку длиной *L* нанизаны *N* шариков, которые могут перемещаться по проволоке без трения. Масса шариков с четными номерами m_1 , *а* массы шариков с нечетными номерами m_2. Общее число шариков N – четное. Шарики соединены одинаковыми пружинами с жесткостью β .Длина a недеформированной пружины совпадает со средним расстоянием между шариками $L/_N$. Для имитации бесконечно длиной цепочки проволока соединена в кольцо, а первый и последний шарики соединены такой же пружинкой, как и все остальные. Считая что $N \gg 1$, найти закон дисперсии $\omega(k)$ бегущих в колечке волн.

Решение

$$m_1\ddot{\xi}_{2n} = \beta\left(\xi_{2n+1} - 2\xi_{2n} + \xi_{2n-1}\right)$$

$$m_2\ddot{\xi}_{2n+1} = \beta\left(\xi_{2n+2} - 2\xi_{2n+1} + \xi_{2n}\right)$$

Ищем решение системы уравнений в виде бегущих волн:

$$\xi_{2n} = Ae^{i\left(\omega t - 2nka\right)}, \quad \xi_{2n+1} = Be^{i\left(\omega t - \left(2n+1\right)ka\right)}$$

$$\xi_{2n-1} = Be^{i\left(\omega t - \left(2n-1\right)ka\right)}, \quad \xi_{2n+2} = Ae^{i\left(\omega t - \left(2n+2\right)ka\right)}$$

$$\ddot{\xi}_{2n} = -\omega^2 Ae^{i\left(\omega t - 2nka\right)}, \quad \ddot{\xi}_{2n+1} = -\omega^2 Be^{i\left(\omega t - \left(2n+1\right)ka\right)}$$

Подставляем в уравнения, получим систему линейных уравнений:

$$-\omega^2 Am_1 = \beta\left(Be^{-ika} - 2A + Be^{ika}\right)$$

$$-\omega^2 Bm_2 e^{-ika} = \beta\left(Ae^{-2ika} + A - 2Be^{-ika}\right)$$

$$-\omega^2 Am_1 = 2\beta B\cos\left(ka\right) - 2\beta A$$

$$-\omega^2 Bm_2 e^{-ika} = \left[2\beta A\cos\left(ka\right) - 2\beta B\right]e^{-ika}$$

$$\begin{pmatrix} 2\beta - \omega^2 m_1 & -2\beta\cos\left(ka\right) \\ -2\beta\cos\left(ka\right) & 2\beta - \omega^2 m_2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

имеет тривиальное решение *A* = *B* = 0, при этом все шарики находятся в положениях равновесия, и никаких бегущих волн нет.

Нетривиальное решение:

$$\det\begin{vmatrix} 2\beta - \omega^2 m_1 & -2\beta\cos\left(ka\right) \\ -2\beta\cos\left(ka\right) & 2\beta - \omega^2 m_2 \end{vmatrix} = 0$$

$$m_1 m_2 \left(\omega^2\right)^2 - 2\beta\left(m_1 + m_2\right)\omega^2 + 4\beta^2 \sin^2\left(ka\right) = 0$$

$$\boxed{\omega_\pm^2 = \beta\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \pm \beta\sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^2 - \frac{4\sin^2\left(ka\right)}{m_1 m_2}}}$$

Чтобы выяснить их физический смысл рассмотрим предельный случай длинных волн $ka \ll 1$:

$$\boxed{\omega_+ = \sqrt{2\beta\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)}, \quad \omega_- = a\sqrt{\frac{2\beta}{m_1 + m_2}}\,k}$$

Одно из уравнений системы

$$\left(2\beta - \omega^2 m_1\right)A - 2\beta B\cos\left(ka\right) = 0$$

при $ka \ll 1$:

$$\cos\left(ka\right) = 1$$

$$\frac{A}{B} = \frac{2\beta}{2\beta - \omega^2 m_1}$$

Для частоты ω_-:

$$\left(\frac{A}{B}\right)_- = 1$$

Для частоты ω_+:

$$\left(\frac{A}{B}\right)_+ = -\frac{m_2}{m_1}$$

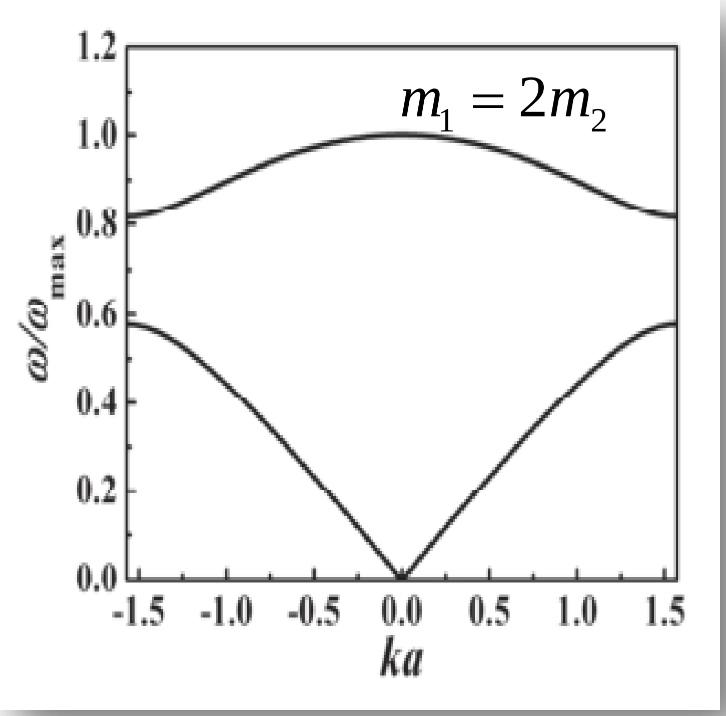
Для частоты ω_-: $\left(\dfrac{A}{B}\right)_- = 1$

Мода «–» = смещение соседних шариков в одну сторону, причем закон дисперсии характерен для звуковых волн = называется *акустической модой колебаний*, а дисперсионная зависимость – акустической ветвью закона дисперсии бегущих волн.

Для частоты ω_+: $\left(\dfrac{A}{B}\right)_+ = -\dfrac{m_2}{m_1}$

Мода «+» = смещение соседних шариков в противоположные стороны = электрический диполь, дипольный момент которого меняется с частотой ω_+. ω_+ - оптическая мода, а дисперсионная зависимость – *оптическая ветвь* закона дисперсии.

появилась запрещенная зона (!)



В трехмерном твердом теле возможны как акустические, так и оптические фононы. Так как частота колебаний оптических фононов всегда выше частоты акустических фононов, то энергия оптических фононов выше энергии акустических. Поэтому при очень низких температурах возбуждаются только акустические фононы.

Понятие фононов позволяет рассматривать любое твердое тело как ящик с газом фононов. Фононы, как частицы любого обычного газа движутся от стенки к стенке ящика, сталкиваются друг с другом, в результате такого взаимодействия фононы могут рождаться и исчезать. Но в отличие от обычного газа, число фононов в твердом теле не постоянно. Фононов тем больше, чем выше температура, при приближении к нулю их число стремится к нулю.