

Лекция №1

Конденсированное состояние как ансамбль взаимодействующих частиц.

1. Элементарные частицы в квантовой механике.
2. Структурные единицы вещества. Роль структурных единиц в формировании свойств конденсированных сред.
3. Ядра. Электронные оболочки.
4. Молекулы.
5. Статистика ансамблей структурных единиц. Силы взаимодействия.

Прежде чем перейти к изложению материала, связанного со свойствами твердого тела как конденсированного состояния вещества, необходимо определиться с основным понятием. Что такое конденсированное состояние вещества? Как его можно определить? Давайте начнем с газа. Газообразное вещество состоит из гигантского числа частиц. Например, в 1см^3 воздуха содержится порядка 10^{23} молекул. То есть, газ есть система многих частиц, или, можно сказать, газ есть ансамбль частиц. Жидкости и твердые тела тоже являются системами многих частиц, или ансамблями частиц. Но в чем их отличие от газа? Газ может удерживаться в определенном объеме только в том случае, если он находится в каком-либо сосуде. Вне сосуда молекулы или атомы газа разлетаются. В то же время частицы, составляющие жидкость или твердое тело вне сосуда не разлетаются. Очевидно, газообразные и конденсированные среды отличаются характером взаимодействия между составляющими их частицами. Отсюда следует естественное определение конденсированного состояния: это ансамбли частиц, объем которых при заданных внешних условиях определяется взаимодействием между частицами. По этой причине необходимо сначала напомнить, как понимаются частицы в квантовой механике.

Элементарные частицы в квантовой механике.

Все представления об ансамблях элементарных частиц в квантовой механике основываются на экспериментальных фактах. По этой причине в абсолютном большинстве случаев нельзя ответить на вопрос «почему так?». Например, из эксперимента следует, что электромагнитная волна может обмениваться с веществом энергией лишь квантами энергии. Поэтому электромагнитную волну можно рассматривать как поток неких частиц с энергией E_{ph} и импульсом p_{ph}

$$E_{ph} = \hbar\omega, \quad p_{ph} = \frac{\hbar\omega}{c} = \hbar\frac{2\pi}{\lambda} = \hbar|\mathbf{k}|, \quad (1)$$

где c - скорость света. Эти выражения связывают энергию и импульс фотона с частотой ω и волновым вектором \mathbf{k} соответствующей ему плоской монохроматической волны с напряженностью электрического поля

$$E(\mathbf{r}, t) = E_0 \exp(i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})). \quad (2)$$

Волновые свойства фотонов проявляются в экспериментах по дифракции и интерференции. Таким образом, электромагнитные волны обладают одновременно волновыми и корпускулярными свойствами. Смысл функции $E(\mathbf{r}, t)$, если рассматривать волны как потоки фотонов, заключается в следующем. Очевидно, что плотность энергии волны W не должна зависеть от того, как эту волну рассматривать. С одной стороны, как мы знаем, плотность энергии волны W пропорциональна квадрату модуля напряженности электрического поля:

$$W \sim |E(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (3)$$

В корпускулярной же интерпретации плотность энергии пропорциональна плотности фотонов N_{ph} :

$$W \sim N_{ph}. \quad (4)$$

Следовательно, плотность фотонов пропорциональна квадрату модуля напряженности электрического поля:

$$N_{ph}(\mathbf{r}, t) \sim |E(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (5)$$

Отсюда следует, что при дифракции и интерференции распределение плотности фотонов на экране должно соответствовать распределению плотности энергии в дифрагированной волне. То есть, максимуму $E(\mathbf{r}, t)$ должен соответствовать максимум $N_{ph}(\mathbf{r}, t)$. Но никаким экспериментом нельзя зафиксировать дробную часть энергии фотона. Поэтому счетчик фотонов будет регистрировать или квант энергии $\hbar\omega$ или ничего. Учитывая, что напряженность электрического поля $E(\mathbf{r}, t)$ есть величина непрерывная, а не дискретная, возникает вопрос об интерпретации формулы (5). С неизбежностью приходим к выводу, что попадание фотона на экран необходимо трактовать как вероятностный процесс, причем его вероятность определяется плотностью энергии дифрагированной волны. Иными словами, величина $|E(\mathbf{r}, t)|^2$ определяет вероятность нахождения фотона в данной точке пространства.

Аналогично, поток электронов (частиц с энергией $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ и импульсом \mathbf{p}) дифрагирует как плоская монохроматическая волна. Это тоже экспериментальный факт. Поведение свободного электрона по аналогии с фотоном также можно описать соответствующей волновой функцией

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A_0 \exp(i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})), \quad (6)$$

где $\omega = \frac{\mathbf{p}^2}{2m\hbar}$ и $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}$. Физический смысл функции $\psi(\mathbf{r}, t)$ заключается в том, что квадрат ее модуля

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \psi(\mathbf{r}, t)^* \psi(\mathbf{r}, t) \quad (7)$$

определяет вероятность нахождения электрона в точке \mathbf{r} в момент времени t . Электрону как частице ставится в соответствие волна вероятности, называемая волной де Бройля.

Таким образом, частицы обладают волновыми, а волны – корпускулярными свойствами. Это квантовомеханический дуализм.

Обычно тип частицы и ее состояние определяются постоянными характеристиками – массой, зарядом и динамическими характеристиками координатой, импульсом энергией, спином. В классической физике эти характеристики полностью определяют состояние частицы как механической системы. В квантовой же механике на динамические характеристики накладываются ограничения, связанные с принципом неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta p \Delta x \sim \hbar, \quad \Delta E \Delta t \sim \hbar. \quad (8)$$

Отсюда видно, что это есть отображение того, что частица в квантовой механике не является точечным объектом. Иными словами, точное одновременное задание динамических характеристик частицы невозможно и лишено смысла. Соотношение неопределенностей (8) указывает предел применимости понятий классической физики к квантовым объектам.

Чтобы объединить дискретность и непрерывность, в квантовой механике вводится понятие «поле». Каждому сорту частиц соответствует определенное поле. Например, фотонам – электромагнитное поле, электронам и позитронам – электрон-позитронное поле, мезонам – мезонное поле и т.д. Поле как пространственно непрерывная среда может также рассматриваться как некоторая динамическая система, которая может находиться в разных дискретных импульсно-энергетических состояниях. Низшее состояние этой системы называется вакуумом поля. Это особое состояние материи, при котором частицы отсутствуют. Появление частиц на фоне вакуума называется его возбуждением. Возбуждение происходит

дискретно, путем появления отдельных порций, квантов энергии и импульса. Кванты энергии называются элементарными возбуждениями полей. Эти возбуждения и определяются как частицы. Энергия элементарных возбуждений определяют массу частицы:

$$E = mc^2. \quad (9)$$

Но кинетическая энергия связана также с импульсом частицы. Низшее значение энергии возбуждения соответствует импульсу $p=0$. Это и есть минимальная энергия, необходимая для рождения частицы. Ею определяется масса покоя частицы.

Энергия рождения пары возбуждений электрон-позитронного поля (электрона и позитрона) составляет приблизительно 1 Мэв, что соответствует массе покоя электрона $m_0 \sim 10^{-30}$ кг. Энергия возбуждения электромагнитного поля начинается с нуля. Это значит, что масса покоя фотона равняется нулю.

Различные поля могут обмениваться энергией, то есть, взаимодействовать друг с другом. Это взаимодействие определяет силы, с которыми частицы действуют друг на друга. Параметр, характеризующий взаимодействие частиц, называется их зарядом. В зависимости от того, с каким полем рассматривается взаимодействие, можно говорить об электрическом заряде (при взаимодействии с электрическим полем), мезоном заряде (при взаимодействии с мезонным полем) и т.д. Итак, элементарные частицы можно рассматривать как элементарные возбуждения квантовых полей.

Динамические уравнения для частиц.

Как мы знаем, напряженность электрического поля плоской монохроматической волны удовлетворяет волновому уравнению:

$$\Delta E(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2}, \quad (10)$$

где $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2}$ - оператор Даламбера. В общем случае электромагнитное поле описывается уравнениями Максвелла. Уравнения Максвелла являются динамическими уравнениями для электромагнитного поля. Они называются так в силу того обстоятельства, что описывают динамику, то есть, развитие или эволюцию поля во времени. Динамические уравнения можно еще называть уравнениями движения для поля или уравнениями эволюции. В силу изложенного выше, должны существовать и уравнения, описывающие динамику элементарных частиц в квантовой механике. Нам известен пример такого уравнения – это уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (11)$$

где \hat{H} - оператор Гамильтона для частицы, или гамильтониан. Это уравнение часто записывают в виде:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (12)$$

где $V(\mathbf{r})$ - внешняя по отношению к частице потенциальная энергия.

О других видах динамических уравнений для систем частиц в квантовой механике поговорим позже.

Структурные единицы вещества.

Корпускулярно-волновая природа частиц приводит к тому, что образованное этими частицами вещество в конденсированном состоянии представляет собой синтез дискретного и непрерывного. Корпускулярные и волновые представления можно назвать двумя проекциями свойств материи, двумя сторонами одной и той же реальности. Однако существует определенная иерархия в организации структуры конденсированного вещества. Мы знаем, что нуклоны (нейтроны и протоны) образуют ядра. В соответствии с представлениями современной физики протоны и нейтроны состоят из кварков и глюонов. Но ядра являются сложными системами, состоящими из большого числа кварков, глюонных и мезонных полей, взаимодействующими друг с другом. Однако при изучении конденсированных систем существенны только макроскопические параметры ядер, вследствие чего можно ограничиться общепринятой

нуклонной моделью. Ядра с электронными оболочками образуют атомы, атомы – молекулы. Возникает вопрос: всегда ли нужно «зреть в корень», то есть, исходить из первичной картины, рассматривая вещество как совокупность всех элементарных частиц? Или можно ограничиться рассмотрением более сложных образований (например, ядер, атомов, молекул) и уже из них строить описание вещества? Как установить границу между более простыми и более сложными объектами? Эта граница определяется понятием «структурная единица вещества». Частицы, которые можно рассматривать как «элементарные» в построении теории конденсированных сред, будем называть **структурными единицами вещества**. Под структурными единицами вещества будем понимать частицы или комплексы частиц, энергия образования которых существенно превышает энергию взаимодействия между ними и кинетическую энергию их движения. Под энергией образования подразумевается: для отдельных частиц – энергия, необходимая для их рождения, для многочастичных комплексов – энергия связи частиц в них.

Если исходными структурными единицами вещества являются атомы или молекулы, то энергия связи электрона с ядром или атомов в молекуле должна быть больше кинетической энергии их движения и энергии их взаимодействия. При этом условии сохраняется индивидуальность атомов или молекул во всем интервале температур, в котором существует вещество. Но если при конденсации силы взаимодействия настолько велики, что индивидуальность исходных атомов или молекул теряется, то их уже нельзя рассматривать как структурные единицы вещества. Примером является кристалл поваренной соли NaCl. В этом кристалле ион Na одновременно связан с 8 ионами Cl. Кристалл NaCl представляет собой гигантское образование, структурными единицами которых являются не атомы Na и Cl, а их ионы. Другой пример – металлы. Коллективизированные электроны образуют электронную жидкость, заполняющую решетку, образованную положительно заряженными ионными остовами.

Однако энергия рождения электрона и позитрона и энергия расщепления ядра всегда больше энергии связи электронов и ядер в любых веществах (кроме веществ в экстремальных условиях, например, ядерной материи). Поэтому ядра и электроны всегда являются структурными единицами вещества. Структурными единицами ядер являются нейтроны и протоны (нуклоны), так как энергия их рождения (например, энергия рождения пары протон - антипротон) намного больше энергии взаимодействия нуклонов в ядре. Однако, энергия перехода нуклона из нейтрального в заряженное состояние меньше энергии связи нуклонов в ядре. Поэтому приписывать каждому нуклону заряд, индивидуализировать нейтроны и протоны, нельзя. Строго говоря, следует рассматривать ядро как систему нуклонов с некоторым общим зарядом.

Рассмотрение конденсированного состояния вещества как ансамбля структурных единиц существенно упрощает саму задачу.

Роль структурных единиц в формировании свойств конденсированных сред.

Свойства конденсированных сред определяются:

1. Свойствами ядер атомов.
2. Структурой электронных оболочек атомов.
3. Силами взаимодействия между структурными единицами.
4. Статистикой, описывающей поведение ансамблей структурных единиц.

Ядра.

Важнейшими характеристиками ядер как структурных единиц вещества являются масса (определяемая числом нуклонов), заряд (условно число протонов), механический момент количества движения $L_N = \hbar I$, спин (I - ядерное спиновое число), представляющий векторную сумму спинов нуклонов и их орбитальных моментов. Спины протонов и нейтронов равны $\hbar/2$. Орбитальные моменты принимают только значения, кратные \hbar . Таким образом, ядра, состоящие из нечетного числа нуклонов, имеют полуцелые спины ($I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$) и подчиняются статистике Ферми-Дирака, а из четного – целые спины ($I = 0, 1, 2, \dots$) и подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна, о чем поговорим ниже. Отметим, что спин, равный нулю ($I = 0$) имеют ядра, состоящие из одинакового числа протонов и нейтронов.

Диаметр ядра имеет порядок 10^{-15} м. На таблице приведены основные характеристики электронов, нейтронов и протонов.

Частица	Масса		Заряд, Кл	Спин, \hbar
	кг	а.е.м.		
Электрон	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,0005486	$-1,6022 \cdot 10^{-19}$	1/2
Протон	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,00728	$+1,6022 \cdot 10^{-19}$	1/2
Нейтрон	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,00867	0	1/2

Ядро с $I \neq 0$ обладает магнитным дипольным моментом μ_N , пропорциональным спину ядра

$$\mu_N = \gamma \hbar I, \quad (13)$$

Ядерное гиромагнитное отношение γ - отношение магнитного момента ядра к его моменту количества движения L_N принято выражать через единицу гиромагнитного отношения

$$\gamma_0 = e/2m_p \quad (14)$$

(e и m_p - заряд и масса протона соответственно). Тогда

$$\gamma = g\gamma_0,$$

где g - ядерный фактор Ланде, и

$$\mu_N = g\gamma_0\hbar I = g\mu_B^N I. \quad (15)$$

Величина

$$\mu_B^N = \frac{e\hbar}{2m_p c}$$

называется ядерным магнетоном ($\mu_B^N = 5,05 \cdot 10^{-24}$ эрг/Гс). Дипольный магнитный момент μ_N обычно измеряется в ядерных магнетонах μ_B^N .

С наличием спина и ядерного магнитного момента связаны: 1) ядерный магнетизм, 2) магнитное взаимодействие с магнитным моментом электронов на орбитах атомов, вызывающее сверхтонкое расщепление энергетических уровней этих электронов.

В основном, невозбужденном состоянии плотность электрического заряда ядра – четная функция координат. Поэтому постоянный электрический дипольный момент ядра в этом состоянии равен нулю. Однако все ядра с $I \geq 1$ обладают электрическим квадрупольным моментом. Квадрупольный момент связан с отклонением формы ядра (пространственного распределения заряда) от сферической и растут с увеличением размера ядра. При $I < 1$ ядра имеют сферическую симметрию, и их электрический квадрупольный момент равен нулю.

Взаимодействие электрического квадрупольного момента с неоднородным внутренним электрическим полем в веществе приводит к снятию вырождения энергетических состояний, соответствующего различной ориентации ядерного спина относительно электрического поля. Это является причиной ядерного квадрупольного резонанса, который наблюдается в отсутствие внешнего магнитного поля, в отличие от ядерного магнитного резонанса, в котором расщепление энергетического уровня ядра вызывается внешним магнитным полем.

Кроме того, взаимодействие электрических квадрупольных моментов ядер с электронами вызывает так называемое сверхтонкое расщепление энергетических уровней электронов в атомах и молекулах.

Заряд ядра определяет величину релятивистских эффектов в веществе, в частности, энергию спин-орбитального взаимодействия. Спин-орбитальное взаимодействие – взаимодействие собственного магнитного момента электрона с магнитным полем, создаваемым орбитальным движением электрона. Потенциальная энергия этого взаимодействия называется энергией спин-орбитальной связи. Она определяется скоростью v движения электрона и пропорциональна $(v/c)^2$. Так как скорость движения электрона в атоме определяется зарядом ядра, энергия спин-орбитальной связи больше у

тяжелых атомов. В результате спин-орбитального взаимодействия состояния электрона с различными проекциями спина отличаются своей энергией (спин-орбитальное расщепление).

Рассмотрим несколько подробнее спин-орбитальное взаимодействие в атоме. В атомах всегда имеется внутреннее магнитное поле, создаваемое орбитальным движением электронов вокруг ядер. Рассмотрим электрон, движущийся в атоме по круговой орбите со скоростью v вокруг ядра с зарядом eZ . В системе координат, связанной с электроном, ядро движется вокруг электрона со скоростью $-v$. Тем самым создается ток $-Zev$. Магнитное поле H этого тока в точке, где находится электрон, равно

$$\mathbf{H} = -\frac{Ze}{cr^3}[\mathbf{r}, \mathbf{v}] = \frac{Ze}{m_0 cr^3} \mathbf{l}, \quad (16)$$

где $\mathbf{l} = [\mathbf{r}, \mathbf{p}]$ - орбитальный момент импульса электрона.

Энергия взаимодействия W спинового магнитного момента электрона

$$\mathbf{M} = -e\mathbf{S}/m_0c$$

(\mathbf{S} - спин электрона) с магнитным полем \mathbf{H} в системе отсчета, связанной с электроном, запишется в виде

$$W = -(\mathbf{M}\mathbf{H}) = \frac{e}{m_0c} \frac{Ze}{m_0 cr^3} (\mathbf{S}\mathbf{l}) = \frac{Ze^2}{m_0^2 c^2 r^3} (\mathbf{S}\mathbf{l}). \quad (17)$$

В исходной системе отсчета после преобразований Лоренца появляется множитель $1/2$. Рассмотрим далее выражение

$$\frac{(\mathbf{S}\mathbf{l})}{r^3} = \frac{[\mathbf{r}, \mathbf{p}]\mathbf{S}}{r^3}. \quad (18)$$

Вспомним далее, что кулоновский потенциал определяется формулой

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r},$$

в силу чего его градиент имеет вид

$$\nabla U(r) = \frac{Ze^2 \mathbf{r}}{r^3},$$

откуда

$$\frac{\nabla U(r)}{Ze^2} = \frac{\mathbf{r}}{r^3}.$$

Подставляя это выражение в (18), получим

$$\frac{(\mathbf{S}\mathbf{I})}{r^3} = \frac{[\nabla U(r), \mathbf{p}]\mathbf{S}}{Ze^2},$$

с учетом чего выражение для энергии W обретает вид:

$$W = \frac{Ze^2 [\nabla U(r), \mathbf{p}]\mathbf{S}}{2m_0^2 c^2 Ze^2} = \frac{[\nabla U(r), \mathbf{p}]\mathbf{S}}{2m_0^2 c^2}. \quad (19)$$

Для электрона $S = \hbar/2$. Таким образом, энергия спин-орбитального взаимодействия возникает в результате движения электрона относительно ядра: электрон движется в электрическом поле ядра. Поэтому в кристалле спин-орбитальное взаимодействие является следствием движения электрона в неоднородном электрическом поле решетки.

Схема расчета в этом случае тоже применима, если заменить центральное поле атома в выражении (19) периодическим полем кристалла. В общем случае W определяется величиной градиента потенциала.

Электронная оболочка атомов.

Структура электронной оболочки атомов определяет

1. Структуру химических связей, их энергию и взаимную ориентацию, и, как правило, структуру кристалла.
2. Магнитный орбитальный момент и спиновый магнитный момент атомов.
3. Структуру энергетических уровней и оптические свойства атомов.

Статистика ансамблей структурных единиц.

Статистика определяет характер распределения частиц по энергетическим состояниям. Если частицы обладают полужелым спином, то они подчиняются статистике Ферми-Дирака и принципу Паули, согласно которому в каждом состоянии с заданным значением импульса и спина может находиться только одна частица. Частицы с целым спином описываются статистикой Бозе-Эйнштейна. При этом в каждом состоянии может находиться любое число частиц. При распределении Ферми-Дирака вероятность f_{E_n} нахождения частицы в состоянии с энергией E_n (можно также говорить о числе частиц n_E в состоянии с энергией E_n) при температуре T описывается функцией

$$f_{E_n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_n - \mu}{k_b T}\right) + 1}, \quad (20)$$

где μ - химический потенциал, k_b - постоянная Больцмана.

(Рисунки)

При $E_n < \mu$ и $T=0$ $f_{E_n}=1$, то есть, все состояния с такой энергией заполнены. При $E_n > \mu$ и $T=0$ все состояния свободны. Такое распределение является следствием двух требований – минимальности энергии и принципа Паули. Энергия E_F , соответствующая границе заполненных состояний, называется энергией Ферми. В общем случае энергию Ферми можно определить как энергию, при которой $f_{E_n}=1/2$, то есть, $E_F = \mu$. При $T > 0$ распределение Ферми размазывается (рисунок).

При распределении Бозе-Эйнштейна вероятность частице находиться в состоянии с энергией E_n выражается формулой

$$f_{E_n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_n - \mu}{k_b T}\right) - 1}. \quad (21)$$

При $E_n > \mu$ и $T=0$ $f_{E_n}=0$, а при $E_n \rightarrow \mu$ $f_{E_n} \rightarrow \infty$ (бозе-эйнштейновская конденсация). При наличии взаимодействия (сил отталкивания) конденсация всех частиц на нижнем уровне (то есть, в одном и том же состоянии) становится невыгодной энергетически, так как большая плотность частиц в одном состоянии приводит к увеличению потенциальной энергии взаимодействия за счет сил отталкивания. Энергетически выгодно, чтобы плотность состояний в основном состоянии уменьшилась, и потенциальная энергия понизилась за счет перехода частиц в более высокие энергетические состояния. Принято говорить, что взаимодействие приводит к истощению бозе-эйнштейновского конденсата.

Статистика ансамблей определяет практически все свойства конденсированных состояний: теплоемкость, теплопроводность, электропроводность, магнетизм.

Силы взаимодействия.

Силы взаимодействия определяют

1. Структуру.
2. Жесткость системы.
3. Характер спектра колебаний частиц в конденсированной среде.
4. Для заряженных частиц (например, ионов и электронов в металлах) одна система поляризует другую, что приводит к возникновению нового типа взаимодействия, характерного для конденсированных сред – поляризационных сил.

В частности, с таким взаимодействием связано явление сверхпроводимости.