


М.М. Глазов



ФИЗИКА
КОНДЕНСИРОВАННОГО
СОСТОЯНИЯ

Курс лекций



Издательский дом Высшей школы экономики
Москва, 2024

УДК 538.9(075.8)
ББК 22.35
Г52



<https://elibrary.ru/sbcpxn>

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник
физического факультета Университета ИТМО

И.В. Иорш;

доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики полупроводников
и криоэлектроники физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

В.Н. Манцевич

Глазов, М. М.

Г52 Физика конденсированного состояния. Курс лекций / М. М. Глазов; Нац. исслед. ун-т «Высшая школа экономики». — М.: Изд. дом Высшей школы экономики, 2024. — 294, [2] с. — 600 экз. — ISBN 978-5-7598-2948-5 (в обл.). — ISBN 978-5-7598-4060-2 (e-book).

Курс лекций, который автор разработал в последние пять лет и читает в ряде вузов Санкт-Петербурга, охватывает все главные разделы физики конденсированного состояния, включая введение в теорию симметрии, теорию колебательных и электронных спектров кристаллов, теорию транспортных и оптических эффектов в конденсированных средах. Рассматриваются также основные понятия теории фазовых переходов второго рода, которые наиболее ярко проявляются в конденсированных средах, и теории квантовых жидкостей, включая сверхтекучесть и сверхпроводимость. Основное внимание уделяется базовым физическим идеям и их модельному описанию, а также соображениям симметрии. Материал сопровождается вопросами и задачами для самостоятельной работы и проверки знаний. Для освоения этого курса студенты должны владеть в рамках университетской программы знаниями по дисциплинам классической и квантовой механики, а также электродинамики.

Для студентов физических специальностей — бакалавров 3–4-го курса и магистров 1-го курса, а также для аспирантов и научных сотрудников, специализирующихся по физике конденсированных сред.

УДК 538.9
ББК 22.35

Опубликовано Издательским домом Высшей школы экономики
<http://id.hse.ru>

doi:10.17323/978-5-7598-2948-5

978-5-7598-2948-5 (в обл.)

978-5-7598-4060-2 (e-book)

© Глазов М.М., 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	8
Часть I. Кристаллы	
Лекция 1. Кристаллы. Трансляционная инвариантность	13
1.1. Кристаллические решетки	13
1.2. Решетки Браве	17
1.3. Индексы Миллера	19
Лекция 2. Волны и квазичастицы в кристаллах	21
2.1. Волны. Основные понятия	21
2.2. Граничные условия Борна–Кармана	22
2.3. Преобразование Фурье	24
2.4. Волны и квазичастицы	26
2.5. Фазовая и групповая скорости	28
Лекция 3. Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах	30
3.1. Историческое введение	30
3.2. Кинематическая теория дифракции	31
3.3. Анализ сечения рассеяния	33
3.4. Геометрическая интерпретация дифракции рентгеновских лучей	36
Часть II. Основы теории симметрии	
Лекция 4. Теория симметрии кристаллов	41
4.1. Введение в теорию групп	41
4.2. Теория представлений групп	45
4.3. Простейшие свойства представлений групп	47
Лекция 5. Теория неприводимых представлений групп и ее применения	48
5.1. Неприводимые представления	48
5.2. Примеры	50
5.2.1. Точечная группа S_2	50
5.2.2. Точечная группа C_s	51
5.2.3. Группа вращений трехмерного пространства K	52
5.2.4. Группа трансляций в одном измерении T_1	53
5.3. Применения теории групп в квантовой механике	53
5.3.1. Правила отбора	55
5.3.2. Примеры	59
5.4. Анализ функций отклика	60

Часть III. Колебания кристаллических решеток

Лекция 6. Колебания кристаллических решеток	65
6.1. Постановка задачи	65
6.2. Вывод динамических уравнений	67
6.3. Решение динамических уравнений	69
6.4. Анализ спектра колебаний решетки	71
Лекция 7. Элементы теории упругости	74
7.1. Элементы теории упругости	74
7.2. Модули упругости. Примеры	78
7.2.1. Изотропная среда	78
7.2.2. Кубический кристалл	80
Лекция 8. Длинноволновые колебания кристаллических решеток	82
8.1. Акустические моды	82
8.1.1. Колебания изотропной среды	83
8.1.2. Колебания кубического кристалла	86
8.2. Оптические колебания в континуальном пределе	87
Лекция 9. Фононы в кристаллах	91
9.1. Фононы: вторичное квантование	91
9.2. (*) Технические детали	93
9.3. Статистика фононов	97
9.4. Теплоемкость кристаллов	99
Лекция 10. (*) Статистика смещений атомов в кристаллах	103
10.1. Среднеквадратичные смещения атомов решетки	103
10.2. Неустойчивость одно- и двумерных кристаллов	105
10.3. Структурный фактор решетки	107
10.4. Ангармонизм решетки и тепловое расширение	108

Часть IV. Электронный спектр кристаллов

Лекция 11. Электронный спектр кристаллов	113
11.1. Постановка задачи	113
11.1.1. Адиабатическое приближение	114
11.1.2. Одноэлектронное приближение	117
11.2. Функции Блоха	117
11.3. Методы решения одночастичного уравнения Шредингера	119
11.3.1. Метод слабо связанных электронов	120
11.3.2. Метод сильно связанных электронов	121

Лекция 12. Метод эффективной массы	126
12.1. Эффективный гамильтониан	126
12.2. Эффективная масса	130
12.3. Движение электрона во внешних полях. Теоремы о скорости и ускорении	132
12.3.1. Иллюстрация: осцилляции Блоха	134
12.4. Метод плавных огибающих	135
12.4.1. Иллюстрация: размерное квантование в нанокристалле	137

Часть V. Металлы, диэлектрики и полупроводники

Лекция 13. Статистика носителей заряда	141
13.1. Напоминание из прошлого семестра	141
13.2. Функция распределения Ферми–Дирака	143
13.3. Металлы, диэлектрики, полупроводники	148
13.4. Понятие о дырках	150
13.5. Статистика электронов и дырок	152
13.6. Электронная теплоемкость	156
13.6.1. Невырожденный электронный газ	157
13.6.2. Вырожденный электронный газ	158
Лекция 14. Основные положения теории ферми-жидкости Ландау	161
14.1. Квазичастицы	161
14.2. (*) Энергия квазичастиц и их взаимодействие	164
14.3. Время жизни квазичастиц	167
14.4. Особенности кулоновского взаимодействия	169
Лекция 15. Экситоны	173
15.1. Еще раз об электронах и дырках	173
15.2. Экситоны Ванье–Мотта	175

Часть VI. Транспортные явления

Лекция 16. Рассеяние носителей заряда	181
16.1. Общие соотношения	181
16.2. Усреднение по случайно расположенным дефектам	185
16.3. Парциальная скорость рассеяния	186
16.3.1. Рассеяние на ионизованных примесях	187
16.3.2. Рассеяние на нейтральных примесях	188
16.3.3. Рассеяние на короткодействующем дефекте	188

Лекция 17. Электрон-фононное рассеяние	189
17.1. Теория деформационного потенциала	190
17.2. Пьезоэлектрическое взаимодействие	192
17.3. Фрелиховский механизм взаимодействия с оптическими фононами	193
17.4. Расчет темпа электрон-фононного рассеяния	195
17.5. Кинематика электрон-фононного рассеяния	197
Лекция 18. Проводимость электронного газа	199
18.1. Кинетическое уравнение	199
18.2. Отклик электронов на внешнее электрическое поле	202
18.3. Джоулево тепло	206
Лекция 19. Транспортные эффекты в магнитном поле	208
19.1. Магнитосопротивление. Эффект Холла	209
19.2. Циклотронный резонанс	211
19.3. Квантовая модель циклотронного резонанса.	213
19.4. Электронный спиновый резонанс	214
19.5. Многочастичные эффекты: теоремы Кона и Лармора	215
Лекция 20. Квантовый магнитотранспорт	218
20.1. Осцилляции Шубникова–де Гааза и квантовый эффект Холла	218
20.2. Слабая локализация электронов	222
Лекция 21. Теплопроводность и диффузия	225
21.1. Общая постановка задачи	225
21.2. Диффузия	228
21.3. Теплопроводность	232
21.4. Влияние магнитного поля	234
21.5. (*) Соотношения Онзагера.	234
Часть VII. Дополнительные главы физики конденсированных сред	
Лекция 22. Эффект Стюарта–Толмена	239
Лекция 23. Оптика полупроводников	241
23.1. Прямые межзонные переходы	241
23.1.1. Разрешенный переход	244
23.1.2. Запрещенный переход	245
23.2. Непрямые оптические переходы.	246
23.3. Обсуждение полученных результатов.	249

Лекция 24. Введение в магнетизм	251
24.1. Теорема Борна–ван Лёвен	251
24.2. Парамагнетизм	254
24.3. Ферромагнетизм	256
Лекция 25. Фазовые переходы второго рода	259
25.1. Фазовые переходы	259
25.1.1. Примеры фазовых переходов второго рода	260
25.2. Теория Ландау фазовых переходов второго рода	261
25.3. Термодинамические характеристики	265
25.4. Восприимчивость по отношению ко внешним полям	266
25.5. Флуктуации параметра порядка и критерии применимости теории Ландау	268
25.6. (*) Спонтанное нарушение симметрии и «мягкая мода»	269
Лекция 26. Квантовые жидкости	272
26.1. Конденсация Бозе–Эйнштейна	272
26.2. Волновая функция конденсата. Сверхтекучесть	275
26.3. (*) Квантование движения жидкости	277
26.4. Сверхтекучие фермионы. Сверхпроводимость	280
Заключение	285
Вопросы и задачи для самостоятельной работы	286
Список литературы	292

ВВЕДЕНИЕ

Цель первого семестра курса — сформулировать основные понятия физики твердых тел. Будут приведены необходимые минимальные сведения, которые позволят нам применять теорию симметрии, в частности теорию представлений групп, для анализа физических явлений в кристаллах. В первом семестре также обсуждаются колебательные и электронные спектры конденсированных сред (части I–IV). Второй семестр (части V–VII) посвящен изучению ряда физических явлений в конденсированных средах. Разбиение на лекции является в значительной степени условным.

Конденсированные среды вокруг нас. Не вполне серьезное введение в курс

В быту мы имеем дело с широким кругом конденсированных сред, в который можно включить и жидкости, и твердые тела, и окружающие нас предметы... Как известно, многие из конденсированных сред нашли широкое применение, например, кристалл кремния или спирт. Некоторые конденсированные среды активно исследуются, например, кристалл графена или биологические клетки. Физика, как правило, имеет дело с модельными объектами, такими как знакомые со школьной скамьи материальная точка, идеальный газ, несжимаемая жидкость. Оказывается, что среди всевозможных моделей конденсированных сред особое место занимает модель кристаллической среды или кристалла, где атомы расположены в пространстве периодическим образом (более строгое определение кристалла мы сформулируем позже). Например:

- *Полупроводники*, которые широко используются в приборах: Si, Ge, GaAs, ... — кристаллические. На этих материалах построена вся современная электроника.
- При определенных условиях (низкая температура и плотность) электроны за счет кулоновского взаимодействия между собой могут выстроиться в периодическую в пространстве решетку — *вигнеровский кристалл*.

- Ядерная материя и электроны в *нейтронных звездах* также формируют кристаллические решетки.

Таким образом, кристаллы очень важны, ими мы и займемся. Выбор тем курса в значительной мере определяется основными идеями, которые красной нитью проходят по физике конденсированных сред: симметричный анализ, концепция квазичастиц, метод эффективного гамильтониана, а также личными предпочтениями автора. Разделы, отмеченные звездочкой (*), необязательны при первом прочтении.

Основная литература по курсу

При изучении курса под рукой полезно иметь следующие книги:

1. *Зегря Г.Г., Перель В.И.* Основы физики полупроводников. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.
2. *Ансельм А.И.* Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978.
3. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1979.
4. *Анималу А.* Квантовая теория кристаллических твердых тел. М.: Мир, 1981.
5. *Петрашень М.И., Трифонов Е.Д.* Применение теории групп в квантовой механике. М.: УРСС, 2002.
6. *Бир Г.Л., Пикус Г.Е.* Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М.: Наука, 1972.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976.

Ссылки на эти и другие источники для более глубокого изучения предмета приведены также по ходу изложения.

Благодарности

Мой приятный долг — выразить благодарность моим учителям, коллегам и ученикам, помогавшим с разработкой этого курса и подготовкой конспекта лекций. Я благодарен Е.Л. Ивченко за помощь и его конспекты по теории симметрии, теории электрон-фононного взаимодействия и теории фазовых переходов второго рода. Я признателен М.А. Семиной за подбор задач, организацию проверок домашних заданий и контрольных работ студентов в первые годы преподавания этого курса. Я выражаю благодарность рецензентам,

прочитавшим рукопись книги и высказавшим ценные замечания и пожелания, а также редактору Е.С. Артоболовской, чьи замечания позволили существенно улучшить изложение материала.

Я благодарен студентам Академического университета, закончившим бакалавриат в 2019–2021 гг., студентам ФТФ ИТМО, закончившим бакалавриат в 2021–2023 гг., и студентам ИТМО и ВШЭ, заканчивающим бакалавриат в 2024 г., на которых этот курс обкатывался. Хочу особенно отметить Фариду Багирова, чьи каверзные вопросы помогли мне лучше структурировать материал, Никиту Леппенена, предоставившего студенческий конспект моих лекций, Дарью Белоусову, Богдана Богданова, Камиля Бурханова, Богдана Жмудя, Кирилла Карасева, Ярослава Квашнина, Михаила Комова, Федора Лисина, Екатерину Лубянкину, Даниилу Рябова, Ольгу Смирнову (которая оказала огромную помощь и будучи аспиранткой ФТИ, проводя семинарские занятия со студентами), Екатерину Ушакову, Никиту Устименко, Вадима Шабашова, Алису Шайхутдинову, Антона Шубника и многих других, которые выловили массу опечаток и неточностей в конспекте. Все оставшиеся ошибки, опечатки и небрежности остаются целиком на моей совести.

Часть I
КРИСТАЛЛЫ

Лекция 1

КРИСТАЛЛЫ. ТРАНСЛЯЦИОННАЯ ИНВАРИАНТНОСТЬ

На первой лекции мы кратко обсудим конденсированные среды и их главных представителей — кристаллы. В основном пойдет речь о трансляционной инвариантности, т.е. пространственной периодичности в расположении атомов в кристаллах. На этой лекции мы также введем некоторые основные понятия и обозначения.

1.1. Кристаллические решетки

Кристаллы характеризуются периодическим распространением атомов в пространстве. Это определение нужно формализовать: атом представляет собой ядро и электронные оболочки, которые в кристаллах перекрываются, также как и при формировании молекул, описанном в курсе химии. Кроме того, все частицы участвуют в тепловом движении. Поэтому для начала мы будем рассматривать ситуацию при нулевой температуре ($T = 0$), а кристалл можно будет определить как среду, где

- ядра расположены периодически (размер ядра $\sim 10^{-13}$ см, а электроны в атомах «размазаны» на масштабе $\gtrsim 10^{-8}$ см, поэтому ядра можно считать точечными на нашем уровне строгости), или
- наблюдаемые величины, такие как плотность массы $\rho(\mathbf{r})$, концентрация электронов $n_e(\mathbf{r})$ или плотность заряда являются периодическими функциями координат $\mathbf{r} = (x, y, z)$.

Определение¹. *Периодичность (или трансляционная инвариантность)*: расположение ядер или электронная плотность переходят сами в себя при *трансляции*, т.е. параллельном переносе на *вектор трансляции* \mathbf{a} .

¹ Далее слово «**Определение.**» будет сокращаться как «**О.**»

Например,

$$n_e(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = n_e(\mathbf{r}). \quad (1.1)$$

Говорят, что кристаллы обладают *дальним порядком* (*long-range order*). В аморфных телах и жидкостях имеется *ближний порядок* (*short-range order*): есть корреляции в расположении атомов или молекул, но эти корреляции охватывают несколько межатомных расстояний.

При нулевой температуре, как правило, именно периодическое расположение ядер, или, как мы только что обсуждали, периодическая зависимость электронной плотности от координат (1.1), наиболее выгодно энергетически — соответствует минимуму потенциальной энергии взаимодействия в системе электронов и ядер.

Отметим, что свойство периодичности является удобной абстракцией, так как периодичность возможна лишь для бесконечных, неограниченных сред, а мы имеем дело с реальными объектами конечных размеров. Часто, однако, это не очень важно, так как по сравнению с атомными масштабами (и характерными пространственными масштабами, на которых развиваются интересующие нас явления, а это, как мы увидим дальше, нано- и микромаштабы) исследуемые кристаллы — макроскопические объекты. Тем не менее в ряде случаев важны условия на границах кристаллов, про удобный способ выбора граничных условий пойдет речь на следующей лекции.

Как правило, мы будем рассматривать трехмерный случай, поскольку мы живем в трехмерном (координатном) пространстве. Однако в качестве моделей часто будут привлекаться и системы более низких размерностей $d = 2$ или 1 (в нульмерных системах нет трансляций, иначе бы мы рассматривали и $d = 0$), такие низкоразмерные системы также встречаются в природе и могут быть синтезированы в лабораториях.

Итак, в трехмерной системе можно выбрать 3 вектора \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , не лежащие в одной плоскости, такие, что при смещении кристалла как целого на любой из этих векторов кристалл совмещается сам с собой. Ясно, что трансляции на любую линейную комбинацию векторов \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 с целочисленными коэффициентами

$$\mathbf{a}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \quad (1.2)$$

также совмещают кристалл сам с собой.

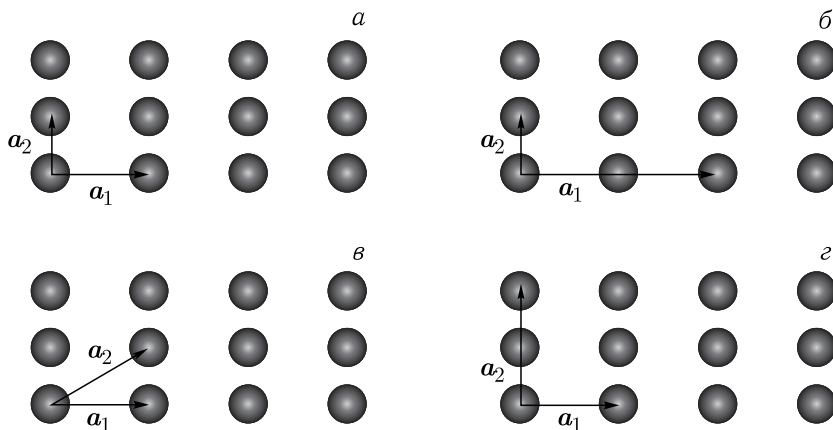


Рис. 1.1. Варианты выбора векторов трансляций для двумерной решетки

Выбор векторов \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$), очевидно, неоднозначный (см. рис. 1.1), где для иллюстрации показана двумерная решетка с векторами \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 . Эту неоднозначность следует устранить, хотя бы частично.

О. Назовем *трансляционными* или *масштабными* или *основными* или *базисными* векторами или *трансляционными периодами* наименьшие по длине векторы \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 при их фиксированных направлениях. Будем считать также, что векторы \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 образуют правую тройку (это лишь соображение удобства и привычки).

Такое определение трансляционных векторов, как векторов наименьшей длины при фиксированных направлениях, отсекает варианты (б) и (г) на рис. 1.1.

Введем еще несколько понятий:

О. Параллелепипед, построенный на базисных векторах, называют *элементарной ячейкой* (в англоязычной литературе — *unit cell* — с некоторыми оговорками, о них кратко дальше)².

² Строго говоря, в современной кристаллографии элементарной ячейкой называют такую ячейку, которая обладает теми же элементами симметрии, что весь объем кристалла.

Из линейной алгебры известно, что объем элементарной ячейки выражается в виде смешанного произведения векторов:

$$v_0 = (\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]). \quad (1.3)$$

О. Назовем элементарную ячейку минимального объема *примитивной*.

Задача. Предложите способ построения примитивной ячейки для произвольной кристаллической решетки.

Может оказаться так, что в примитивной ячейке есть несколько ядер (иногда говорят про атомы, а не про ядра, имеется в виду одно и то же), а может оказаться, что только одно. На рис. 1.1 — одно ядро, а на рис. 1.2 — два (условно большое и маленькое).

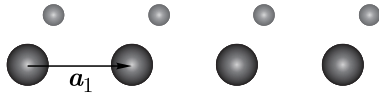


Рис. 1.2. Одномерная решетка с базисом

О. *Базис* — совокупность атомов (ядер) в примитивной ячейке.

О. Решетку называют *простой*, если базис содержит один атом.

О. Введем еще одно важное понятие — *решетка Браве (Bravais lattice)*. Определим ее как набор точек с координатами (1.2):

$$\mathbf{a}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z},$$

где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — некопланарные векторы. Иногда о решетке Браве говорят просто как о совокупности векторов $\mathbf{a}_{n_1, n_2, n_3}$.

Заметим, что простая кристаллическая решетка совпадает со своей решеткой Браве. В общем случае кристаллическую решетку можно получить

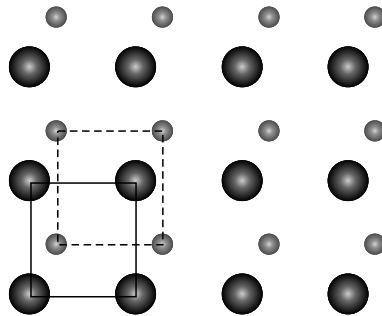


Рис. 1.3. Кристаллическая решетка с базисом из двух атомов

так: взять базис и выполнить трансляции на всевозможные векторы решетки Браве $\mathbf{a}_{n_1, n_2, n_3}$. Есть и альтернативное построение кристалла, при котором решетки Браве, соответствующие различным атомам базиса, вставляются друг в друга (см. рис. 1.3).

В кристаллографии используется термин *кристаллическая структура* — решетка Браве и базис, который повторяется в узлах решетки Браве.

1.2. Решетки Браве

Естественным образом возникает вопрос о том, какие могут быть решетки Браве, т.е. как их классифицировать на основе общих геометрических свойств. Поскольку решетка задается тремя базисными векторами \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , то самую простую классификацию можно провести по соотношениям между длинами основных векторов и углами между ними (см. обозначения углов на рис. 1.4):

$$\alpha = \angle \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_3, \quad \beta = \angle \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \quad \gamma = \angle \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2.$$

Исторически это связано с тем, что кристаллы (как правило) имеют огранку, соответствующую плоскостям, построенным на основных векторах.

Такая классификация приведена в табл. 1.1. Указанная классификация не является полной и строгой. Например, требуется различать два возможных типа решетки Браве в гексагональном семействе: собственно гексагональную и тригональную. Более того, данная классификация не может различить разные типы кубических решеток, показанных на рис. 1.5: простую кубическую, гранецентрированную кубическую (ГЦК) и объемноцентрированную кубическую (ОЦК) — это все три решетки Браве. На этом простом примере легко видеть разницу между элементарной ячейкой и примитивной. Для всех трех решеток на рисунке показана элементарная ячейка, и она имеет форму куба. Однако для ГЦК и ОЦК решеток показанная ячейка не является примитивной.

Вопрос: какие базисные векторы задают примитивную ячейку для ГЦК и ОЦК решеток?

Строгая классификация решеток Браве требует применения теории групп, мы изучим соответствующие методы на дальнейших лекциях. Оказывается

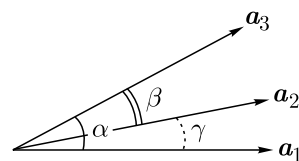


Рис. 1.4. Основные векторы трансляций и углы между ними

Таблица 1.1. Кристаллические семейства и системы (сингонии)

Кристаллическое семейство			Кристаллическая система (сингония)	Точечная группа
Кубическое (cubic)	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Кубическая (K)	O_h
Гексагональное (hexagonal)	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \pi/2, \gamma = 2\pi/3$ $\alpha = \beta = \gamma < 2\pi/3 (\neq \pi/2)$	Гексагональная (H) Тригональная (R) (ромбоэдрическая)	D_{6h} D_{3d}
Тетрагональное (tetragonal)	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Тетрагональная (Q) (квадратная)	D_{4h}
Ромбическое (orthorhombic)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Ромбическая (O) (ортогональная)	D_{2h}
Моноклинное (monoclinic)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \pi/2, \gamma \neq \pi/2$	Моноклинная (M)	C_{2h}
Триклинное (triclinic)	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Триклинная (T)	S_2

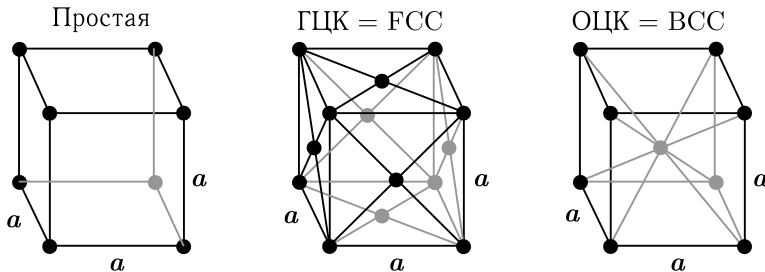


Рис. 1.5. Простая, гранецентрированная (ГЦК или FCC) и объемноцентрированная (ОЦК или BCC) кубическая решетки

(см., например, книгу Г.Л. Бира и Г.Е. Пикуса «Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках» [1]), что существует всего 14 решеток Браве, соответствующих 7 сингониям или кристаллическим системам³.

³ Имеются расхождения, а в ряде случаев и некоторая путаница в терминах *кристаллическое семейство* (*crystalline family*), *кристаллический класс* (*crystalline class*), *кристаллическая система* (*crystalline system*) и *сингония*.

1.3. Индексы Миллера

Для описания свойств кристаллов полезно ввести сокращенные обозначения для плоскостей, проходящих через узлы решетки Браве, а также для направлений в решетке — *индексы Миллера*.

Рассмотрим плоскость в кристалле, проходящую через узлы решетки Браве. Пусть эта плоскость отсекает целочисленные (в единицах длины соответствующего вектора трансляций) отрезки s_1 , s_2 , s_3 вдоль базисных векторов \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 .

О. По определению, индексами Миллера данной плоскости называются минимальные целые числа h , k и l , удовлетворяющие соотношению

$$h/k/l = s_1^{-1}/s_2^{-1}/s_3^{-1}. \quad (1.4)$$

Соответствующая плоскость обозначается как (hkl) (целые числа в круглых скобках).

Если какой-нибудь из индексов отрицателен, то знак «минус» пишут в виде черты сверху. Вот примеры кристаллических плоскостей:

$$(100); (111); (1\bar{1}0); (7\bar{3}\bar{5}).$$

Несложно проверить, что плоскости (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ совпадают. Строго говоря, индексы Миллера (hkl) задают целое семейство параллельных плоскостей, отличающихся лишь трансляцией.

О. Индексами Миллера данного направления \mathbf{a} решетки называют минимальные целые числа h , k и l , такие, что

$$\mathbf{a} = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3. \quad (1.5)$$

В кубической решетке вектор $[hkl]$ и плоскость (hkl) перпендикулярны друг другу. В общем случае это не так. Для кубических решеток также вводят обозначения $\langle hkl \rangle$ для всех эквивалентных осей типа $[hkl]$ и $\{hkl\}$ для соответствующего семейства плоскостей. Например, семейство $\{100\}$ включает в себя плоскости (100) , (010) и (001) .

Для обозначений плоскостей и направлений в гексагональных решетках зачастую вводят 4 целых числа h , k , l , и m , причем $h + k + l = 0$, используя

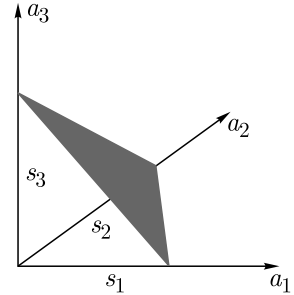


Рис. 1.6. Кристаллическая плоскость, отсекающая отрезки s_1 , s_2 , s_3 вдоль базисных векторов трансляций

«переполненный» набор векторов $\mathbf{a}'_0, \mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2 \perp \mathbf{a}_3$. Вектор \mathbf{a}_3 направлен по выделенной оси (ее еще называют осью c), а векторы $\mathbf{a}'_0, \mathbf{a}'_1$ и \mathbf{a}'_2 лежат в перпендикулярной ей плоскости, дают в сумме 0, и получаются один из другого поворотами на угол $2\pi/3 = 120^\circ$.

Наконец, введем еще одно определение очень важного и часто используемого понятия. **О.** *Параметрами решетки* или *постоянными решетки* называют размеры элементарной ячейки. Более строго, для элементарной ячейки в виде параллелепипеда параметрами решетки называют длины его сторон a, b и c . Для кубической решетки $a = b = c \equiv a_0$. В дальнейшем мы будем использовать a или a_0 для обозначения характерного значения параметра решетки.

Лекция 2

ВОЛНЫ И КВАЗИЧАСТИЦЫ В КРИСТАЛЛАХ

На прошлой лекции мы ввели ключевые понятия физики кристаллов. Зачастую при исследовании физических явлений мы имеем дело с колебаниями и волнами. На этой лекции мы обсудим главные моменты, связанные с волновыми процессами в кристаллах.

2.1. Волны. Основные понятия

Почти все основные физические явления так или иначе связаны с колебательными или волновыми процессами. Вот несколько примеров: электромагнитное поле (волны), звук (волны), волны плотности заряда (плазменные волны). Все эти явления активно исследуются в физике конденсированных сред.

Пусть наблюдаемая величина $u(\mathbf{r}, t)$ описывается гармоническим законом (плоская монохроматическая волна)

$$u(\mathbf{r}, t) = u_0 e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \text{с.с.} \quad (2.1)$$

В качестве u может выступать любая величина, описывающая тот или иной колебательный (или волновой) процесс, например, компонента электрического или магнитного поля, концентрация зарядов, смещение атомов из равновесных положений и т.п.

Величина u_0 — комплексная амплитуда волны, $\omega > 0$ — частота (вещественная), $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ — волновой вектор (тоже вещественный).

Из физических соображений ясно, что любая наблюдаемая величина — вещественная. Поэтому вклад в (2.1) «+ с.с.» (комплексное сопряжение) нельзя

забывать¹. Подставив $u_0 = |u_0| \exp(i\varphi)$, где φ — фаза, формулу (2.1) можно переписать в вещественном виде

$$u(\mathbf{r}, t) = 2|u_0| \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t + \varphi). \quad (2.2)$$

Такое вещественное представление, однако, не всегда удобно.

Выбор вида фазы экспоненты $-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ по сравнению с $i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ есть вопрос удобства и договоренности. Мы будем использовать именно форму (2.1), хотя в ряде книг и статей пишут наоборот. Отметим, что относительный знак членов с ωt и $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ фиксирован, он гарантирует распространение волны в положительном направлении \mathbf{k} .

2.2. Граничные условия Борна–Кармана

На первой лекции обсуждалось, что хотя все реальные кристаллы конечного размера, модель бесконечного кристалла является разумной и хорошо оправданной. Именно для бесконечного кристалла понятие трансляционной инвариантности имеет смысл. Как правило, роль поверхности в физических явлениях, протекающих в объеме кристалла невелика², грубо ее можно оценить как (здесь V — объем кристалла, S — площадь поверхности, a_0 — постоянная решетки)

$$\frac{\text{число «поверхностных» атомов}}{\text{число атомов}} \sim \frac{a_0 S}{V} \sim \frac{a_0}{V^{1/3}} \rightarrow 0 \text{ при } V \rightarrow \infty.$$

Здесь и далее знак « \sim » означает «по порядку величины». Тем не менее для решения многих задач удобно рассматривать кристалл большого, но конечного объема, и поставить «удобные» граничные условия (в частности, на функции $u(\mathbf{r}, t)$ в (2.1)), так проще. Сделаем оговорку: такой подход не применим для описания поверхностных явлений, их нужно рассматривать отдельно.

¹ Здесь требуется существенная оговорка, если речь идет о волновой функции электрона ψ . Волновая функция комплексна по своей сути. Является ли сама по себе волновая функция ψ наблюдаемой величиной — тонкий вопрос, который мы обсуждать не будем. Естественно, если речь идет о волновой функции в виде плоской волны, то «+ с.с.» не нужно.

² Есть исключения и есть отдельная область физики конденсированных сред — физика поверхности, мы ей сейчас заниматься не будем.

Итак, рассмотрим кристалл в виде куба со стороной L ($L \gg a_0$). Потребуем для всех наблюдаемых

$$u(x + L, y, z; t) = u(x, y, z; t), \quad (2.3a)$$

$$u(x, y + L, z; t) = u(x, y, z; t), \quad (2.3b)$$

$$u(x, y, z + L; t) = u(x, y, z; t), \quad (2.3c)$$

т.е. периодичность функции $u(\mathbf{r}, t)$ с периодом L по каждой из декартовых координат.

О. Граничные условия (2.3) называются периодическими граничными условиями или условиями *Борна–Кармана* (*Born–von Kármán*). Куб со стороной L называют нормировочным, его объем $\mathcal{V} = L^3$ — нормировочным объемом. Для удобства и избежания путаницы с реальным объемом системы нормировочный объем мы будем обозначать каллиграфической \mathcal{V} . Такие граничные условия аналогичны «нормировке в ящике» для волновых функций непрерывного спектра.

Плоская волна (2.1) удовлетворяет граничным условиям Борна–Кармана (2.3) лишь для дискретного набора волновых векторов \mathbf{k} :

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L}n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L}n_z, \quad (2.4)$$

где $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$. Допустимые значения волновых векторов образуют решетку в пространстве волновых векторов (\mathbf{k} -пространстве) или, как еще говорят, в обратном пространстве (см. рис. 2.1).

О. Пространство волновых векторов называют *обратным пространством* (*reciprocal space*).

Условно говоря, L велико (по сравнению с постоянной решетки), поэтому сетка волновых векторов \mathbf{k} , заданная формулой (2.4) — очень плотная. Это будет удобно в дальнейшем: с одной стороны, хорошо, когда есть всего лишь дискретный (счетный) набор допустимых волновых векторов, а с другой стороны, будет удобно, когда потребуется, не суммировать по n_x, n_y, n_z , а интегрировать по \mathbf{k} .

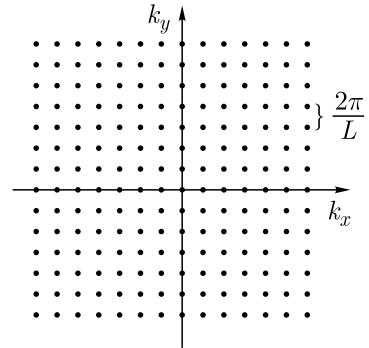


Рис. 2.1. Дискретные значения \mathbf{k} (для двумерного кристалла), удовлетворяющие условиям Борна–Кармана

2.3. Преобразование Фурье

Ясно, что после наложения на кристалл граничных условий Борна–Кармана, любая функция $f(\mathbf{r})$, описывающая какой-либо эффект в кристалле, становится периодической (с «большим» периодом L). Разложим эту функцию в ряд Фурье

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.5)$$

где фурье-компоненты

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} d^3r f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.6)$$

интегрирование в (2.6) ведется по нормировочному объему \mathcal{V} , а символическую запись $\sum_{\mathbf{k}} \dots$ мы будем всегда понимать как сумму по целым числам n_x, n_y, n_z в (2.4):

$$\sum_{\mathbf{k}} \dots = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} \dots, \quad \text{причем } \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z). \quad (2.7)$$

Убедимся в согласованности определений (2.5), (2.6) и (2.7). Для этого введем волновой вектор $\mathbf{q} = (2\pi/L)(m_x, m_y, m_z)$ и вычислим (для краткости $\int d^3r = \int d\mathbf{r}$):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} &= \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \int_{\mathcal{V}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{n_x, n_y, n_z} f_{\mathbf{k}} \int_{-L/2}^{L/2} \exp \left[i \frac{2\pi}{L} (n_x - m_x) x \right] dx \int_{-L/2}^{L/2} \exp \left[i \frac{2\pi}{L} (n_y - m_y) y \right] dy \times \\ &\quad \times \int_{-L/2}^{L/2} \exp \left[i \frac{2\pi}{L} (n_z - m_z) z \right] dz. \end{aligned}$$

Вычисление каждого из интегралов тривиально: если соответствующие n_α и m_α ($\alpha = x, y, z$ — декартовы индексы) не равны, то он обращается в нуль,

если же $n_\alpha = m_\alpha$, то интеграл равен L . Это обстоятельство удобно записать через δ -символ Кронекера:

$$\int_{-L/2}^{L/2} \exp\left(i\frac{2\pi n}{L}x\right) dx = L\delta_{n,0},$$

откуда

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} = \sum_{n_x, n_y, n_z} f_{\mathbf{k}} \delta_{n_x, m_x} \delta_{n_y, m_y} \delta_{n_z, m_z} = f_{\mathbf{q}},$$

что и требовалось доказать.

Для произведения трех δ -символов удобно использовать сокращенную запись

$$\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \equiv \delta_{n_x, m_x} \delta_{n_y, m_y} \delta_{n_z, m_z} = \begin{cases} 1, & \mathbf{k} = \mathbf{q}, \\ 0, & \mathbf{k} \neq \mathbf{q}. \end{cases}$$

Здесь дискретность волновых векторов сыграла роль: $\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}$ — именно δ -символ, а не δ -функция.

Сетка значений \mathbf{k} в (2.4), как уже упоминалось, очень плотная. Поэтому бывает удобно вместо суммирования по дискретным n_α интегрировать по (почти непрерывному) набору \mathbf{k} . Способ преобразования суммы по \mathbf{k} в интеграл легко получить, воспользовавшись известным из высшей математики правилом для интегральных сумм:

$$\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} = \sum_{n_x, n_y, n_z} f_{\mathbf{k}} = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \int d^3k f_{\mathbf{k}}. \quad (2.8)$$

Действительно, объем клетки в \mathbf{k} -пространстве, соответствующей приращению $\Delta n_x = 1$, $\Delta n_y = 1$ и $\Delta n_z = 1$, есть $(2\pi)^3/\mathcal{V}$ (см. рис. 2.1). Иногда необходим аналог формулы (2.8) для системы произвольной размерности d . Соответствующее обобщение тривиально:

$$d\text{-мерное пространство : } \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} = \frac{\mathcal{V}_d}{(2\pi)^d} \int d^d k f_{\mathbf{k}}, \quad (2.9)$$

где \mathcal{V}_d — соответствующий нормировочный объем.

2.4. Волны и квазичастицы

Из квантовой механики известно, что каждой волне можно сопоставить частицу, а каждой частице — волну. Значит, и в кристаллах (и шире, в конденсированных средах) есть дуализм «волна \leftrightarrow квазичастица». Приставка «квази» подчеркивает, что мы имеем дело с многочастичной системой, состоящей из ядер решетки и электронов, взаимодействующих друг с другом. Поэтому в распространении волн и квазичастиц в кристаллах участвуют много тел. Этот эффект будет подробно прослежен на примере теории Л.Д. Ландау, описывающей квазичастицы в системе взаимодействующих электронов (лекция 14).

В табл. 2.1 приведены основные примеры волн и квазичастиц, встречающихся в кристаллах.

Таблица 2.1. Волны и квазичастицы в кристаллах

Волна	Квазичастица
Колебания электронной плотности (плазменные волны)	Плазмон
Колебания атомов решетки (звуковые волны)	Фонон
Электромагнитная волна	Фотон
Волна намагниченности (спиновая волна)	Магنون

- *Волновое описание:* волновой вектор \mathbf{k} , частота волны ω , закон дисперсии $\omega(\mathbf{k})$.
- *Корпускулярное описание:* импульс $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, энергия квазичастицы $\mathcal{E} = \hbar\omega$, закон дисперсии $\mathcal{E}(\mathbf{p})$ или $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ (чаще всего мы будем использовать именно такой вариант: энергия в зависимости от волнового вектора).

Ключевой задачей является определение закона дисперсии квазичастиц $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, так как, зная дисперсию, можно решать задачи о динамике системы. Мы это коротко обсудим в конце данной лекции и будем широко использовать дальше.

Сделаем существенную оговорку: как будет видно из дальнейшего, не все значения \mathbf{k} (или \mathbf{p}) равноправны из-за наличия кристаллической решетки. Поэтому для волн и квазичастиц в кристаллах величины \mathbf{k} в (2.1) и $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$

называют, соответственно, квазиволновым вектором и квазиимпульсом. Часто приставку «квази» мы будем опускать для краткости.

Важной характеристикой квазичастиц является их *плотность состояний* (*density of states*). **О.** По определению, плотностью состояний $\mathcal{D}(\mathcal{E})$ называют число квантово-механических состояний квазичастицы в единичном объеме на единичный интервал энергий:

$$\mathcal{D}(\mathcal{E}) = \lim_{\Delta\mathcal{E} \rightarrow 0} \frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\Delta N}{\Delta\mathcal{E}} \left[\frac{1}{\text{эрг} \cdot \text{см}^3} \right]. \quad (2.10)$$

Если у квазичастицы нет внутренних степеней свободы (например, ее спин равен нулю), то плотность состояний есть просто число значений волновых векторов \mathbf{k} (или число троек n_x, n_y, n_z) с $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, попадающей в интервал энергий $[\mathcal{E}, \mathcal{E} + \Delta\mathcal{E}]$, разделенное на нормировочный объем \mathcal{V} (естественно, при $\Delta\mathcal{E} \rightarrow 0$). Учесть внутренние степени свободы просто — нужно полученное количество волновых векторов (орбитальных состояний) умножить на число состояний g , связанных с внутренними степенями свободы квазичастицы, т.е. g — *кратность вырождения данного орбитального состояния*. Например, для квазичастицы со спином S кратность вырождения $g = 2S + 1$.

Для расчетов удобно использовать общую формулу

$$\mathcal{D}(\mathcal{E}) = \frac{g}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \delta[\mathcal{E} - \mathcal{E}(\mathbf{k})], \quad (2.11)$$

где δ -функция Дирака, $\delta[\mathcal{E} - \mathcal{E}(\mathbf{k})]$, как раз выделяет из суммы по всем состояниям лишь те, энергия которых равна \mathcal{E} . В частности, для трехмерной системы с изотропным спектром, т.е. не зависящим от направления \mathbf{k} , где $\mathcal{E}(\mathbf{k}) \equiv \mathcal{E}(k)$, из формулы (2.11) получаем ($d\Omega_{\mathbf{k}} = \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$, где ϑ и φ — полярный и азимутальный углы волнового вектора в сферической системе координат)

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(\mathcal{E}) &= \frac{g}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \delta[\mathcal{E} - \mathcal{E}(k)] = \frac{g}{(2\pi)^3} \int dk k^2 \int d\Omega_{\mathbf{k}} \delta[\mathcal{E} - \mathcal{E}(k)] = \\ &= \frac{g}{2\pi^2} \frac{k^2(\mathcal{E})}{|d\mathcal{E}/dk|} = \frac{gk^2}{2\pi^2} \left| \frac{dk}{d\mathcal{E}} \right|. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Здесь мы ввели обратную функцию к дисперсии $k(\mathcal{E})$ и воспользовались общими свойствами δ -функции.

2.5. Фазовая и групповая скорости

Вернемся к началу лекции и рассмотрим плоскую монохроматическую волну, распространяющуюся в положительном направлении оси z . Согласно (2.1) получаем

$$u(z, t) = u_0 e^{ik_z z - i\omega t} + \text{c.c.} = 2|u_0| \cos(k_z z - \omega t + \varphi).$$

Закон дисперсии $\omega \equiv \omega(k_z)$. Видно (см. также рис. 2.2), что пучности и нули волны распространяются со скоростью $v_{\phi, z} = \omega(k_z)/k_z$.

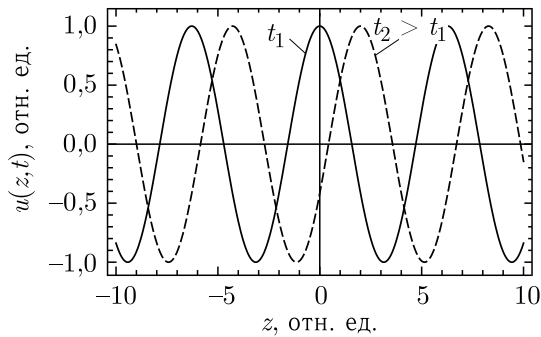


Рис. 2.2. Распространение монохроматической волны

О. Эту скорость называют фазовой, так как именно с такой скоростью распространяются поверхности постоянной фазы волны. В общем случае *фазовая скорость* записывается в виде

$$\mathbf{v}_{\phi}(\mathbf{k}) = \frac{\omega(\mathbf{k})}{k} \frac{\mathbf{k}}{k}. \quad (2.13)$$

Этим не исчерпываются все варианты для скоростей распространения. Например, при исследовании движения квазичастиц удобно рассматривать волновые пакеты: «наборы» плоских волн с близкими частотами и волновыми векторами, которые сосредоточены в пространстве (см. рис. 2.3)

$$u(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t}. \quad (2.14)$$

Здесь $u_{\mathbf{k}}$ — коэффициенты разложения, в этой формуле и далее мы опускаем «+ c.c.» всюду, где это не приводит к путанице.

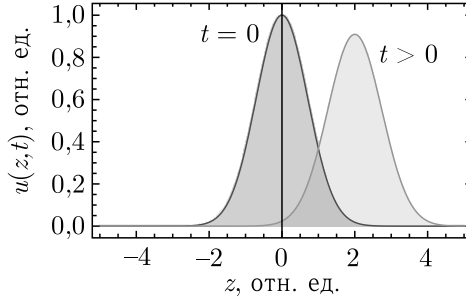


Рис. 2.3. Волновой пакет

Пусть фурье-компоненты $u_{\mathbf{k}}$ сосредоточены вблизи $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$. Тогда

$$u(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t} \approx \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \exp \left[i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega(\mathbf{k}_0)t - i \left. \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k}_0} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)t \right], \quad (2.15)$$

где мы ввели обозначение $\partial \omega / \partial \mathbf{k} = \nabla_{\mathbf{k}} \omega$ ³. Вынося не зависящий от \mathbf{k} фазовый множитель за знак суммы, получаем

$$u(\mathbf{r}, t) \approx \exp \left[-i\omega(\mathbf{k}_0)t + i \left. \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k}_0} \mathbf{k}_0 t \right] \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \exp \left[i\mathbf{k} \left(\mathbf{r} - \left. \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k}_0} t \right) \right].$$

Таким образом, с точностью до общей фазы

$$u(\mathbf{r}, t) \approx u \left(\mathbf{r} - \left. \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k}_0} t, 0 \right),$$

т.е. центр волнового пакета движется со скоростью $\partial \omega / \partial \mathbf{k}$.

О. Групповая скорость

$$\mathbf{v}_{\text{гр}}(\mathbf{k}) = \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\partial \mathcal{E}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}. \quad (2.16)$$

Именно с этой скоростью распространяются волновые пакеты, т.е. переносится энергия (масса, заряд и т.д.). Эта же скорость возникает в классической механике как производная функции Гамильтона по обобщенному импульсу. Групповую скорость можно ассоциировать со скоростью движения (квази)частиц.

³ Мы будем часто использовать обозначения $\partial / \partial \mathbf{k}$ и $\partial / \partial \mathbf{r}$ для градиентов в \mathbf{k} - и \mathbf{r} -пространстве соответственно.

Лекция 3

ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

Мы уже обсудили ключевые понятия физики кристаллов и изучили основные особенности распространения волн и квазичастиц в средах с трансляционной инвариантностью. Разберем теперь основной экспериментальный метод, позволивший доказать трансляционную симметрию кристаллов и представляющий важнейшую информацию о параметрах кристаллической решетки — дифракцию рентгеновских лучей.

3.1. Историческое введение

Через почти 30 лет после открытия¹ Вильгельмом Рентгеном X-лучей (в русскоязычной литературе — рентгеновских лучей — термин ввел А.Ф. Иоффе) Макс фон Лауэ со своими учениками Паулем Книппингом и Вальтером Фридрихом обнаружили их дифракцию². Естественное теоретическое описание дифракции X-лучей было развито Уильямом Генри Брэггом и его сыном Уильямом Лоренсом Брэггом. Именно благодаря дифракции рентгеновских лучей было доказано, что атомы в кристаллах расположены периодическим образом в пространстве. Сейчас дифракция рентгеновских лучей (наряду с дифракцией электронов и нейтронов) активно используется физиками, занимающимися синтезом различных структур и их характеристикой. Рентгеноструктурный анализ также широко применяется в химии и биологии, например, он позволил расшифровать структуру ДНК. Цель этой лекции — дать минимум, необходимый для дальнейшего более детального знакомства с темой.

¹ Вюрцбург, Германия, 1885 г.

² Мюнхен, Германия, 1912 г.

3.2. Кинематическая теория дифракции

Характерные энергии фотонов, соответствующие X-диапазону — от 10 эВ до 1 МэВ (длины волн от 1000 до 0,01 Å). Таким образом, длина волны рентгеновских лучей λ может быть порядка межатомного расстояния — постоянной решетки — a_0 . Как известно из общей физики, именно в этом случае дифракция проявляется наиболее ярко. Оценим характерную частоту движения электронов в кристалле как

$$\omega_0 \sim \frac{v}{a_0}, \quad \text{или} \quad \hbar\omega_0 \sim \frac{\hbar^2}{m_0 a_0^2},$$

где v — характерная скорость электрона. Грубо говоря, $v \sim \hbar/m_0 a_0$, m_0 — масса свободного электрона. Для не слишком тяжелых атомов $v \ll c$, поэтому $\omega_0 \ll \omega \sim c/\lambda$, ω — частота рентгеновского излучения. Поэтому с точки зрения взаимодействия с рентгеновским излучением электроны в кристалле можно рассматривать как свободные (по аналогии с осциллятором, который совершает вынужденные колебания под действием силы, частота которой значительно превышает частоту собственных колебаний).

Пусть на кристалл падает плоская монохроматическая волна в виде³

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t} + \text{c.c.}, \quad (3.1)$$

где \mathbf{E}_0 — комплексная амплитуда поля, \mathbf{k} — волновой вектор. Под действием поля \mathbf{E} у электронов появляется добавка к скорости $\tilde{\mathbf{v}}$, которая удовлетворяет уравнению

$$m_0 \frac{d\tilde{\mathbf{v}}}{dt} = e\mathbf{E}, \quad (3.2)$$

где e — заряд электрона. Решение этого уравнения имеет простой вид

$$\tilde{\mathbf{v}} = \tilde{\mathbf{v}}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t} + \text{c.c.}, \quad \tilde{\mathbf{v}}_0 = \frac{ie\mathbf{E}_0}{m_0\omega}. \quad (3.3)$$

Таким образом, в кристалле наводится осциллирующий ток, плотность которого записывается в виде $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = en(\mathbf{r})\tilde{\mathbf{v}}$, где $n(\mathbf{r})$ — плотность электронов (микроскопическая величина, осциллирует с периодом решетки). Строго

³ Мы пренебрегаем различием между полем внутри кристалла и полем снаружи. Почему?

говоря, для использования локальной связи необходимо выполнение ограничения на индуцированное полем смещение электрона за период колебаний поля

$$\delta r \sim \frac{\tilde{v}_0}{\omega} = \frac{eE_0}{m_0\omega^2} \ll a_0.$$

Это условие считается выполненным. Наведенную плотность тока можно представить как⁴

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{ie^2\mathbf{E}_0}{m_0\omega} n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t} + \text{с.с.} \quad (3.4)$$

Как известно из электродинамики, переменный ток излучает электромагнитное поле. Это вторичное поле может быть записано в виде (временную зависимость $\propto \exp(-i\omega t)$ опускаем)

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}') = \int \hat{G}_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \mathbf{j}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.5)$$

где $\hat{G}_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ — электродинамическая функция Грина. Напомним, что эта функция — тензор, а уравнение (3.5) в декартовых компонентах имеет вид

$$\tilde{E}_\alpha(\mathbf{r}') = \int G_{\omega,\alpha\beta}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) j_\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

где знак суммирования по повторяющимся индексам опущен. С точки зрения общей теории рассеяния выражение (3.5) соответствует борновскому приближению, т.е. низшему порядку теории возмущений, в котором мы не учитываем взаимодействие этого вторичного поля с кристаллом.

О. Соответствующая теория дифракции называется *кинематической теорией*. Нам такого приближения достаточно, оно выполняется тем лучше, чем выше частота ω .

На больших расстояниях от кристалла (см. схему на рис. 3.1), $r' \gg L$, где L — размер образца, функцию Грина можно представить как

$$\hat{G}_\omega \sim \frac{\exp(ik'|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|)}{r'}, \quad (3.6)$$

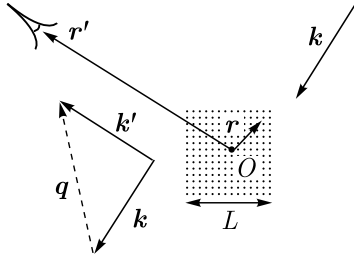


Рис. 3.1. Схема дифракции рентгеновских лучей

⁴ Эту формулу можно получить и квантово-механически. Как?

где

$$\mathbf{k}' = k \frac{\mathbf{r}'}{r'}$$

— волновой вектор, направленный в точку наблюдения. Поскольку $r' \gg r \sim \sim L$, то в знаменателе учитывать различие между r' и $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ не требуется, а показатель экспоненты можно упростить, воспользовавшись соотношением

$$k'|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| = k' \sqrt{r'^2 + r^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{r}'} \approx k'r' - k' \frac{(\mathbf{r}\mathbf{r}')}{r'}.$$

Поскольку векторы \mathbf{k}' и \mathbf{r}' параллельны, то показатель экспоненты можно записать как

$$ik'r' - i\mathbf{k}'\mathbf{r}.$$

О. Введем

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \quad (3.7)$$

— волновой вектор рассеяния. С точностью до общего множителя и несущественного для нас углового фактора, учитывающего поперечность поля, на больших расстояния от образца

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}') \sim \frac{1}{r'} \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.8)$$

Соответственно, дифференциальное сечение рассеяния

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma_0(\mathbf{\Omega}) \left| \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2, \quad (3.9)$$

где $\mathbf{\Omega} = \mathbf{k}'/k'$ — направление на наблюдателя, $\sigma_0(\mathbf{\Omega})$ — некоторая плавная функция угла рассеяния. Общие формулы приведены в курсе Ландау и Лифшица, том 2, § 72 [2] и том 8, § 124 [3].

3.3. Анализ сечения рассеяния

Для анализа формулы (3.9) удобно рассмотреть простую одноатомную решетку и представить плотность заряда в виде

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n_1 n_2 n_3} n_0(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{n_1 n_2 n_3}), \quad (3.10)$$

где $n_0(\boldsymbol{\rho})$ — плотность электронов в данном атоме⁵,

$$\mathbf{a}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

— вектор трансляции (1.2), суммирование ведется по целым числам n_1, n_2, n_3 .
Фурье-образ в (3.9) легко вычислить

$$\begin{aligned} \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \sum_{n_1 n_2 n_3} \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{n_1 n_2 n_3}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} = \\ &= \sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{a}_{n_1 n_2 n_3}} \int d\boldsymbol{\rho} n_0(\boldsymbol{\rho}) e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}} = f_0(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Он распадается на два сомножителя $f_0(\mathbf{q})$ и $S(\mathbf{q})$.

О. Атомная амплитуда рассеяния:

$$f_0(\mathbf{q}) = \int d\boldsymbol{\rho} n_0(\boldsymbol{\rho}) e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}}. \quad (3.12a)$$

Иногда в выражение для $f_0(\mathbf{q})$ включают множитель $\sqrt{\sigma_0(\boldsymbol{\Omega})}$; $f_0(\mathbf{q})$ называют еще *атомным фактором рассеяния*. При $\mathbf{q} = 0$ атомный фактор $f_0(0) = Z$, где Z — атомный номер элемента, из которого составлена наша решетка. Атомный фактор спадает с ростом q , характерный масштаб $q \sim a_0^{-1}$ (a_0 — постоянная решетки) (см. рис. 3.2).

О. Структурный фактор:

$$S(\mathbf{q}) = \sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{a}_{n_1 n_2 n_3}}. \quad (3.12b)$$

Для расчета структурного фактора удобно действовать как на прошлой лекции и предположить, что кристалл представляет собой куб со стороной L . Если выполнено

$$(\mathbf{q}\mathbf{a}_1) = 2\pi m_1, \quad (\mathbf{q}\mathbf{a}_2) = 2\pi m_2, \quad (\mathbf{q}\mathbf{a}_3) = 2\pi m_3, \quad (3.13)$$

⁵ Здесь требуются уточнения и оговорки. В частности, предполагается, что функция $n_0(\mathbf{r})$ достаточно быстро спадает с расстоянием от ядра, однако, считать плотность заряда $n_0(\mathbf{r})$ такой же, как в изолированном атоме, вообще говоря, нельзя. Известно, что волновые функции электронов на различных атомах перекрываются и формируют химические связи.

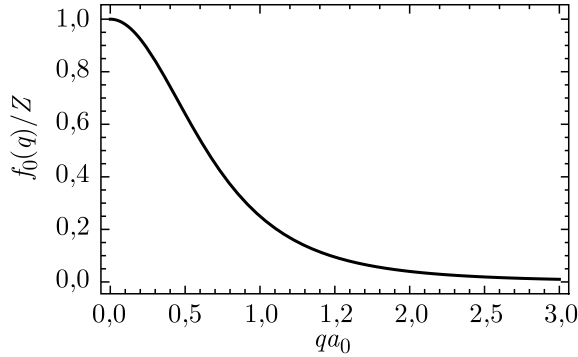


Рис. 3.2. Примерная зависимость атомного фактора от волнового вектора рассеяния q

где m_1, m_2, m_3 — целые, то $S(\mathbf{q})$ равен числу элементарных ячеек в кристалле, т.е. $S(\mathbf{q}) = \mathcal{V}/v_0$, $\mathcal{V} = L^3$, v_0 — объем элементарной ячейки (1.3). Если же условие (3.13) не выполнено, то $S(\mathbf{q}) = 0$ ⁶.

О. Векторы \mathbf{q} , удовлетворяющие условию (3.13), называют *векторами обратной решетки*. Легко проверить, что все множество векторов обратной решетки описывается формулой

$$\mathbf{b}_{m_1, m_2, m_3} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad (3.14)$$

где $m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z}$, а базис векторов обратной решетки имеет вид

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{v_0} [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3], \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{v_0} [\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1], \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{v_0} [\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]. \quad (3.15)$$

Отметим, что векторы обратной решетки образуют решетку Браве в обратном пространстве.

Таким образом структурный фактор записывается как

$$S(\mathbf{q}) = \frac{\mathcal{V}}{v_0} \sum_{m_1 m_2 m_3} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{b}_{m_1, m_2, m_3}} = \frac{\mathcal{V}}{v_0} \sum_{\mathbf{b}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}. \quad (3.16)$$

⁶ Строго говоря, в этом случае $S(\mathbf{q}) \sim 1$ (*вопрос*: найдите эту величину), что пренебрежимо мало по сравнению с \mathcal{V}/v_0 в реальных макроскопических кристаллах.

В последнем равенстве (и далее) сумма по \mathbf{b} понимается как сумма по целым m_1, m_2, m_3 в (3.14). Окончательно, для простой решетки имеем⁷

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\mathcal{V}}{v_0}\right)^2 \sigma_0(\Omega) |f_0(\mathbf{q})|^2 \sum_{\mathbf{b}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}. \quad (3.17)$$

Если решетка сложная, то атомный фактор следует представить в виде

$$f_0(\mathbf{q}) \rightarrow \sum_i f_i(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i},$$

где i нумерует атомы в элементарной ячейке, \mathbf{r}_i — их координаты.

Отметим (и это важно для дальнейшего), что фурье-образ произвольной функции $n(\mathbf{r})$, периодической в прямом пространстве, содержит лишь волновые векторы обратной решетки:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b}} e^{i\mathbf{b}\mathbf{r}} n_{\mathbf{b}}.$$

Зачастую сечение рассеяния рентгеновских лучей выражают непосредственно через фурье-компоненты $n_{\mathbf{b}}$.

3.4. Геометрическая интерпретация дифракции рентгеновских лучей

Главный вывод, который можно сделать из анализа формул (3.17) и выражения для структурного фактора (3.16), состоит в том, что дифракция возможна, если волновые векторы падающего и рассеянного излучения отличаются на вектор обратной решетки

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{b}, \quad (3.18a)$$

или

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{b}, \quad (3.18b)$$

или (с учетом равенства $k = k' = \omega/c$ — рассеяние упругое)

$$2\mathbf{k}\mathbf{b} = -b^2. \quad (3.18c)$$

⁷ Поскольку в сумме по векторам обратной решетки ненулевым (и равным единице) может быть лишь одно слагаемое, квадрат модуля структурного фактора записывается таким простым образом.

3.4. Геометрическая интерпретация дифракции рентгеновских лучей

Последнее уравнение задает плоскость, перпендикулярную b и проходящую на расстоянии $b/2$ от начала координат в обратном пространстве.

О. Любая из формул (3.18) называется *условием Лауэ*. Геометрическая интерпретация условий Лауэ приведена на рис. 3.3.

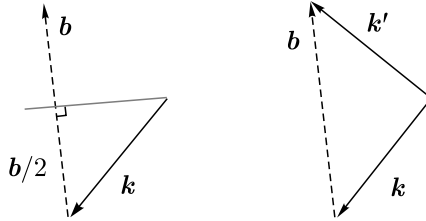


Рис. 3.3. Геометрическая интерпретация условий Лауэ

Условие (3.18b) можно переписать в виде

$$b = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = \sqrt{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos(\pi - \vartheta)} = 2k \cos(\vartheta/2), \quad (3.19a)$$

где $\vartheta = \pi - \angle \mathbf{k}, \mathbf{k}'$ (см. рис. 3.4). Условие (3.19a) можно представить иначе, вводя $\lambda = 2\pi/k$ и $d = 2\pi/b$:

$$2d \cos(\vartheta/2) = \lambda. \quad (3.19b)$$

О. Формулы (3.19) называются *условием Брэгга* или Брэгга–Вульфа (в русскоязычной литературе Вульфа–Брэгга).

Условие (3.19b) имеет простую физическую интерпретацию: это условие конструктивной интерференции для волн, отраженных от параллельных «атомных» плоскостей, находящихся на расстоянии d друг от друга (рис. 3.5).

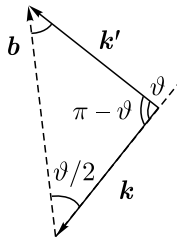


Рис. 3.4. К выводу условия Брэгга

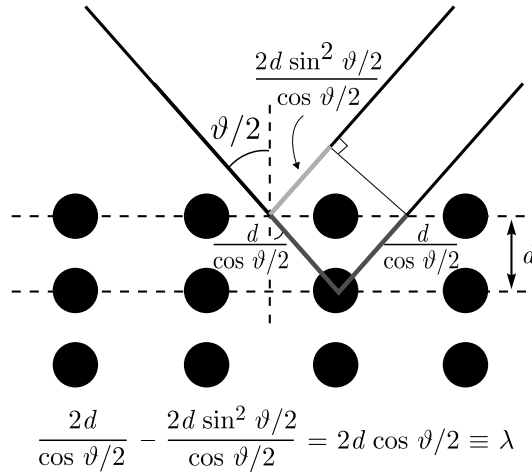


Рис. 3.5. Геометрическая интерпретация условия Брэгга

Отметим, что расстояние между плоскостями, перпендикулярными вектору обратной решетки \mathbf{b} , как раз равно d .

Таким образом, по картине дифракции рентгеновских лучей можно определить векторы обратной решетки, а значит, обращая (3.15), и векторы прямой решетки. Это открывает возможности рентгеноструктурного анализа, т.е. определения структуры кристалла по дифрактограммам.

Учебное издание

Глазов Михаил Михайлович

Физика конденсированного состояния

Курс лекций

Зав. редакцией *Е.А. Бережнова*

Редактор *Е.С. Артоболевская*

Компьютерная верстка и графика: *И.Г. Андреева*

Корректор *Е.С. Артоболевская*

Дизайн обложки: *В.П. Коршунов*

Все новости издательства — <http://id.hse.ru>

По вопросам закупки книг обращайтесь в отдел реализации

Тел.: +7 495 772-95-90 доб. 15295, 15296, 15297

bookmarket@hse.ru

Формат 70×90/16

Гарнитура Antiqua. Усл. печ. л. 21,6. Уч.-изд. л. 13,8

Печать офсетная. Тираж 600 экз. Изд. № 2794. Заказ №

Национальный исследовательский университет

«Высшая школа экономики»

101000, Москва, ул. Мясницкая, 20

тел.: +7 495 772-95-90 доб. 15285

Отпечатано в АО «ИПК «Чувашия»

428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 13

Тел.: +7 8352 56-00-23

Для заметок

Для заметок
