
Химия твёрдого тела

Электронная структура твёрдых тел

Структура раздела

- Общие замечания
- Приближённое описание системы многих частиц
 - Адиабатическое приближение
 - Одноэлектронное приближение
- Модель свободных электронов
- Распределение Ферми-Дирака
- Теплоёмкость, проводимость и теплопроводность металлов

Структура раздела

- Метод Хартри-Фока
 - Обзор методов расчёта электронной структуры твёрдого тела
 - Влияние поверхности и дефектов
 - Описание электронной структуры некристаллических твёрдых тел
-

Общие замечания

- Имеется взаимосвязь между электронной и атомной структурой твёрдого тела
- **Электронная структура** определяет физические и химические свойства твёрдого тела
- Отдельный раздел составляют электронные явления в адсорбции и катализе
- Описание электронной структуры т.т. в значительной мере основано на свойствах симметрии атомной решётки кристаллов

Приближённое описание системы многих частиц

- Точное математическое описание системы многих частиц не представляется ВОЗМОЖНЫМ
 - Нет аналитического решения
 - Сложность записи и анализа функций многих переменных (координат)
- Выход в использовании приближений

Адиабатическое приближение

- Положения ядер считаются фиксированными при нахождении электронных волновых функций
- Полная волновая функция получается в виде произведения двух компонент, одна из которых зависит только от электронных и ядерных координат, а вторая – только от ядерных:
- $\Phi(r,R)=\psi(r,R)\chi(R)$

Адиабатическое приближение

- Энергия состояния в нулевом приближении получается как сумма энергий ядер и электронов
- Поправка первого приближения пропорциональна корню четвёртой степени из отношения массы электрона к массе ядра

Одноэлектронное приближение

- В одноэлектронном приближении волновая функция системы представляется волновой функцией состояния одного электрона (трёх-координатной), находящегося в потенциале, создаваемом всеми другими частицами системы
- Рассматриваемая частица уже не является настоящим электроном. Она представляет собой **квазичастицу**, называемую электроном

Одноэлектронное приближение

- Для электронов-квазичастиц вводятся особые правила поведения в коллективе подобных частиц – **принцип Паули**
- Состояния с одинаковой энергией могут занимать не больше двух фермионов. Их спины должны быть противоположны
- Эта особенность является основанием введения статистики Ферми-Дирака
- При использовании одноэлектронного приближения возникает проблема определения потенциала, в котором происходит движение частицы

Модель свободных электронов

- Модель свободных электронов (Друде, Лорентц, Зоммерфельд) заключается в том, что валентные электроны могут свободно перемещаться в объёме твёрдого тела. Они не взаимодействуют друг с другом и с ионами решётки
- Полагают, что положительный заряд ионов распределён равномерно по объёму
- Эта модель позволяет объяснить различные свойства (простых) металлов

Модель свободных электронов

- В модели Друдэ (Drude) все свободные электроны обладают одинаковым классическим импульсом $p = (3mkT)^{1/2}$
- В модели Лорентца учитывалось Максвелловское распределение электронов по скоростям. Результаты хуже, чем в модели Друдэ
- В модели Зоммерфельда использовались представления квантовой статистики

Модель свободных электронов

■ Квантовомеханическое описание:

- Имеем одномерную потенциальную яму бесконечной глубины и длины L
- Уравнение Шредингера:
- Граничные условия:
- Решения:
- Энергия:

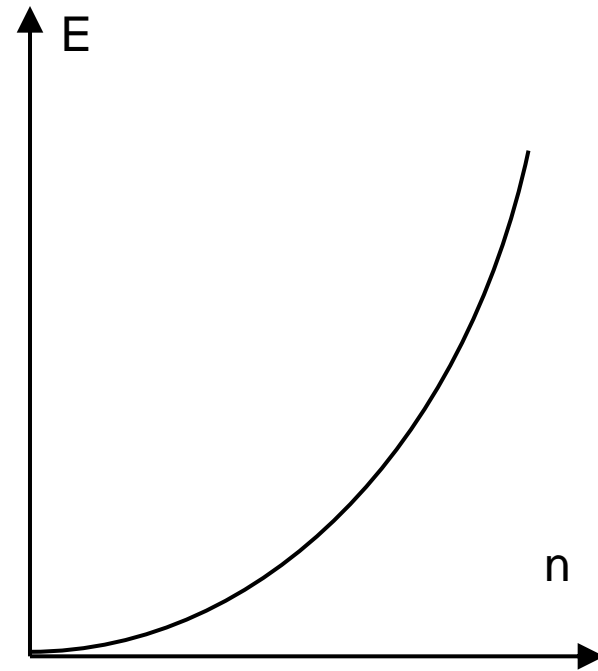
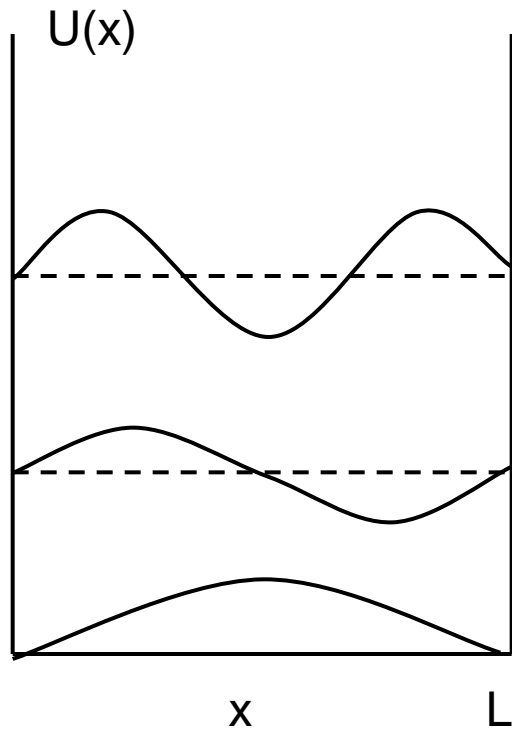
$$\frac{\hat{p}^2}{2m} \psi(x) = E \psi(x)$$

$$\psi(0) = \psi(L) = 0$$

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$$

Модель свободных электронов



Модель свободных электронов

- Разместим N невзаимодействующих электронов согласно принципу Паули по 2 на одно состояние
- Получим $n_F = N/2$ заполненных уровней
- Назовём **энергией Ферми** энергию наибольшего заполненного уровня энергии

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N\pi}{2L} \right)^2$$

Модель свободных электронов

- При $T \neq 0$ в состоянии теплового равновесия электроны начинают занимать более высокие уровни, чем E_F . При этом будут возникать незанятые состояния с $E < E_F$
- Характер этого процесса определяет теплоёмкость электронной подсистемы

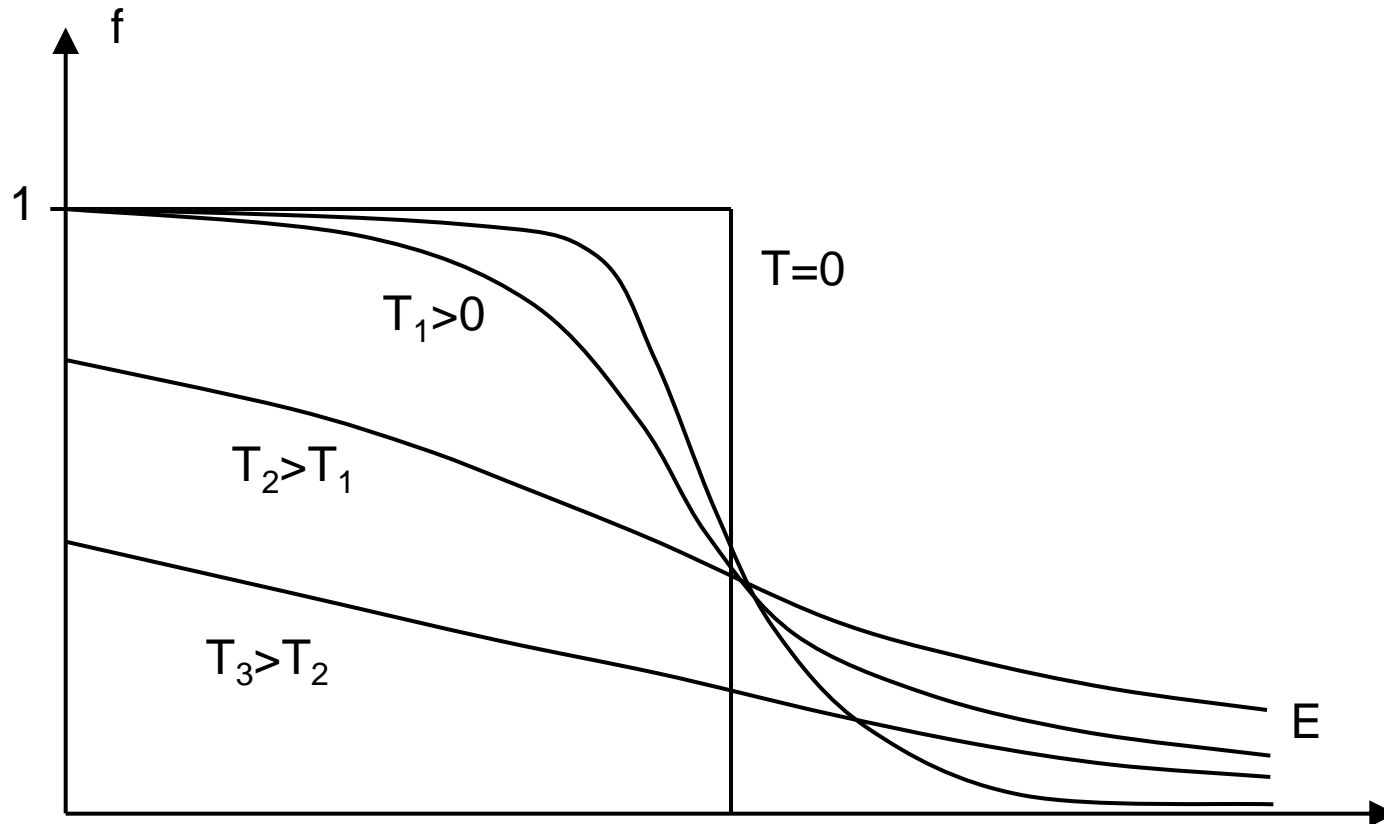
Модель свободных электронов

- Распределение электронов по возможным состояниям описывается функцией распределения Ферми-Дирака:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}$$

где $\mu(T)$ – химический потенциал системы электронов, определяемый из условий нормировки. $f(E=\mu)=1/2$. $f \leq 1$

Модель свободных электронов



Модель свободных электронов

- Трёхмерная бесконечно глубокая потенциальная яма:

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{L} z\right)$$

Модель свободных электронов

- Изменим граничные условия. Сделаем их циклическими:
- Теперь решения представляются бегущими плоскими волнами:
- $k_n = \pm 2\pi n/L$
- Энергия:

$$\psi(0) = \psi(L)$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

Модель свободных электронов

- Заполненные значения энергии образуют шар в k -пространстве
- Уровень Ферми соответствует поверхности шара. Он отделяет заполненные состояния от свободных (при $T=0$)
- Компоненты волнового вектора изменяются с шагом $\Delta k_i = 2\pi/L \rightarrow$ каждому волновому вектору в k -пространстве соответствует ячейка $(2\pi/L)^3$

Модель свободных электронов

- N электронов заполняют фазовый объём:
- Отсюда получим:
- Таким образом, энергия Ферми пропорциональна плотности электронного газа

$$V = \frac{4}{3} \pi k_F^3 = (2\pi / L)^3 \frac{N}{2}$$

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Модель свободных электронов

- На температурной шкале энергии Ферми металлов соответствуют значения порядка десятков тысяч градусов
- Это означает, что в твёрдых металлах электронный газ является вырожденным, т.е. подавляющее большинство частиц находится в основном состоянии

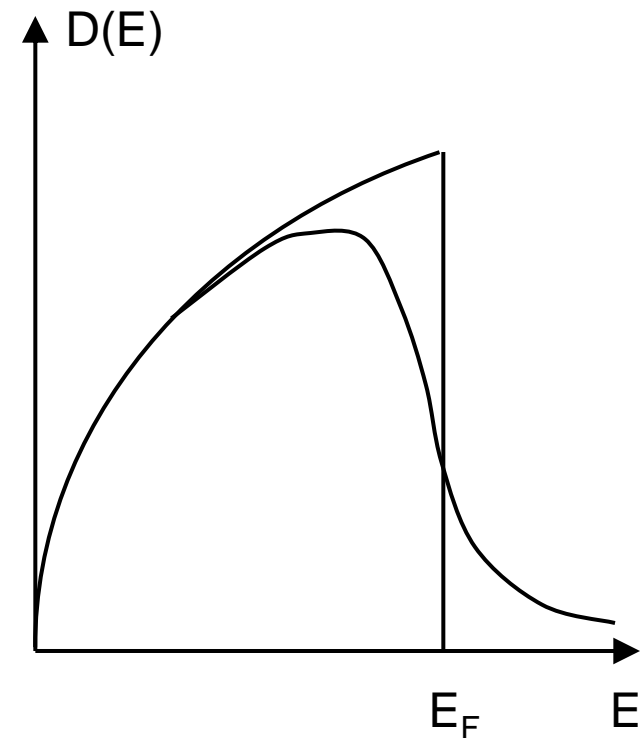
Теплоёмкость газа свободных электронов

- Классическая теория не может объяснить малую теплоёмкость электронного газа
- При $T=0$ она обращается в ноль, а при низких температурах пропорциональна абсолютной температуре
- Причина этого в том, что при нагревании в возбуждённое состояние переходит лишь малая часть электронов вблизи уровня Ферми

Теплоёмкость газа свободных электронов

- Плотность состояний:

$$D(E) \equiv \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$



Теплоёмкость газа свободных электронов

- Число электронов, перешедших в возбуждённое состояние, порядка kT и пропорционально плотности состояний вблизи поверхности Ферми
- Средняя избыточная энергия каждого из этих электронов так же пропорциональна kT
- Поэтому, электронная теплоёмкость $C_e = dE/dT \sim T$

Теплоёмкость газа свободных электронов

- Более точное соотношение: $C_e \approx NkT/T_F$
- Таким образом, электронная теплоёмкость обратно пропорциональна температуре Ферми металла, так же как и плотность состояний в районе уровня Ферми
- При низких температурах электронная теплоёмкость преобладает над решёточной

Электропроводность металлов

- Модель электропроводности газа свободных электронов:
 - В электрическом поле на электрон действует сила $F=eE$
 - Под действием этой силы электрон начинает двигаться ускоренно, пока не испытает рассеяние через время τ
 - При рассеянии электрон полностью теряет скорость, приобретённую за время ускорения

Электропроводность металлов

- Тогда, приращение скорости каждого электрона:
 $\Delta v = eEt/m$
- Плотность тока: $j = ne\Delta v = ne^2tE/m = \sigma E$
- Электропроводность: $\sigma = ne^2t/m$
- Получили закон Ома
- Удельное электросопротивление: $\rho = 1/\sigma = m/ne^2t$
- В удельное сопротивление дают вклады рассеяние на фононах и на дефектах решётки:
 $\rho = \rho_L + \rho_i$

Электропроводность металлов

- При $T \rightarrow 0$, $\rho_L \rightarrow 0$ и можно экспериментально определить вклад ρ_i .
- При небольшой концентрации примесей эта величина не зависит от температуры
- $\rho_L \sim T$ при температуре выше дебаевской и $\rho_L \sim T^5$ при низких температурах

Теплопроводность металлов

- Как и в случае фононной теплопроводности воспользуемся соотношением для коэффициента теплопроводности: $K = C v \ell$
- В качестве скорости частиц возьмём скорость на поверхности Ферми
- Длину свободного пробега выразим через скорость и **время релаксации** τ : $\ell = v_F \tau$

Теплопроводность металлов

- Для коэффициента электронной теплопроводности можно получить:
- Оказывается, что его отношение к проводимости есть произведение константы, не зависящей от свойств вещества на температуру:

$$K_e = \frac{\pi^2 n k^2 T \tau}{3m}$$

$$\frac{K_e}{\sigma} = \frac{\pi^2 k^2}{3e^2} T$$

Теплопроводность металлов

- Соотношение между теплопроводностью и проводимостью металлов называется законом **Видемана-Франца**
- Экспериментальные данные для температур 0-100 °С неплохо согласуются с ЭТИМ ЗАКОНОМ

Модель почти свободных электронов

- Модель свободных электронов не может объяснить некоторые важные свойства твёрдых тел. Например, деление на проводники и изоляторы, оптические свойства
- Необходимо учесть периодичность потенциала кристалла
- Важнейшим следствием периодичности является возникновение зон запрещённых энергий электронов

Теорема Блоха

- Из трансляционной инвариантности кристаллической решётки следует, что волновая функция электрона должна иметь определённый вид:

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

где $u(k, r)$ – периодическая функция координаты, k – является параметром для u и ψ

- Это утверждение называется **теоремой Блоха**

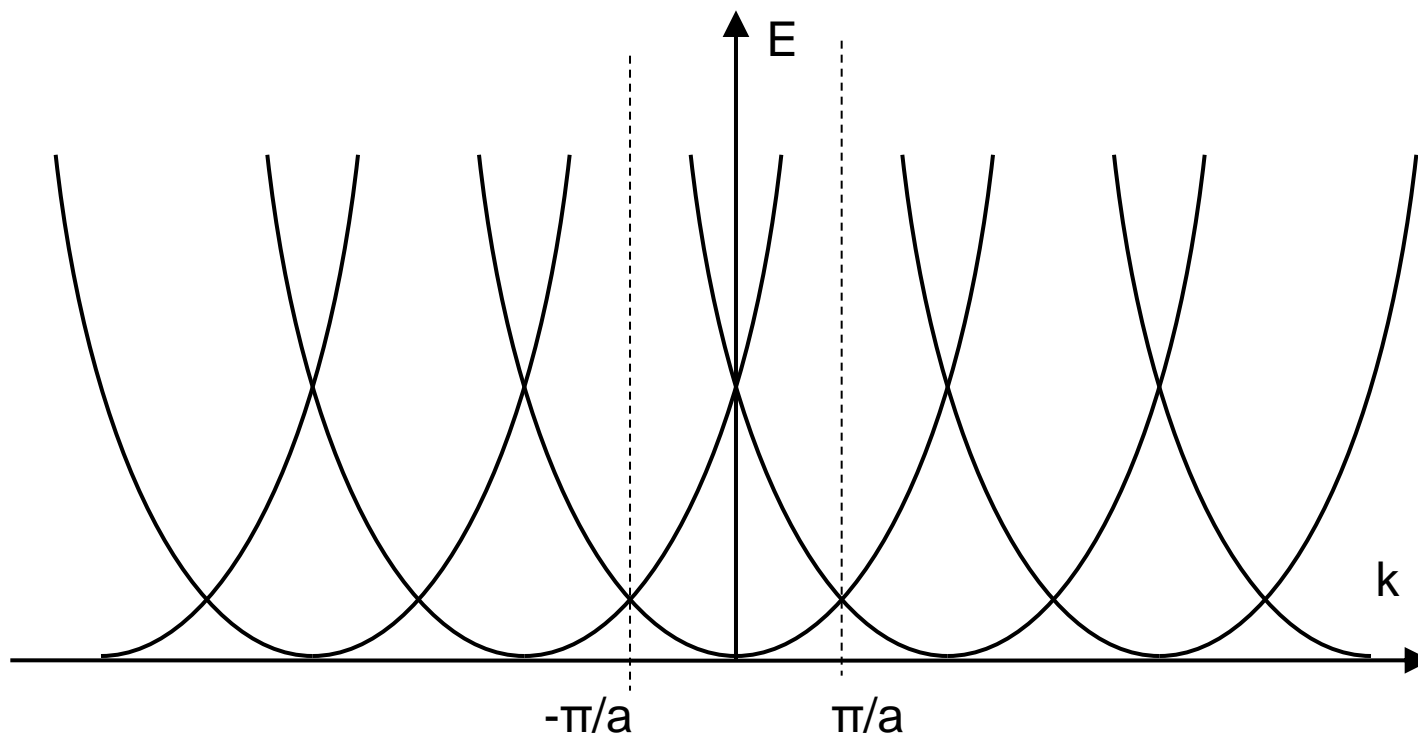
Модель почти свободных электронов

- Ещё одно следствие трансляционной инвариантности заключается в том, что волновые функции и соответствующие им собственные значения функции Гамильтона являются «периодическими» в пространстве векторов обратной решётки

$$\text{для } \vec{k} = \vec{g} + \vec{k}'$$

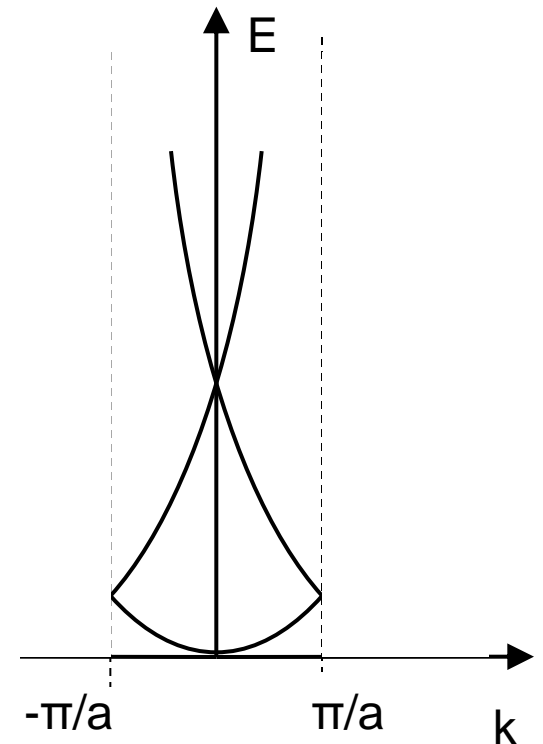
$$\psi(k, r + \ell) = e^{i(\vec{g} + \vec{k}') \cdot \vec{\ell}} \psi(k, r) = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{\ell}} \psi(k, r)$$

Модель почти свободных электронов



Модель почти свободных электронов

- В качестве параметра волновой функции (и энергии) выбирают волновой вектор \mathbf{k} из (первой) зоны Бриллюэна
- Это называется «схемой приведённых зон»
- Энергия состояния оказывается неоднозначной функцией волнового вектора

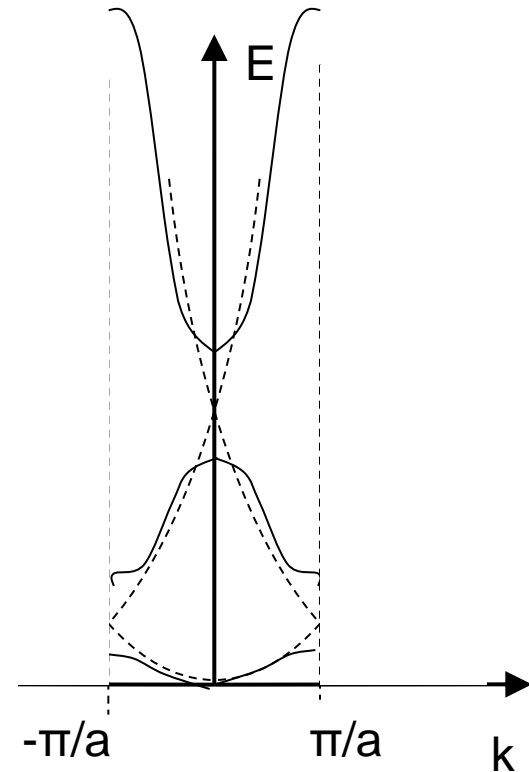


Модель почти свободных электронов

- Различают так же схему расширенных зон и схему повторяющихся зон
- На границе зоны Бриллюэна электронное состояние можно рассматривать как вырожденное, т.е. двум различным волновым функциям соответствуют одинаковые значения энергии

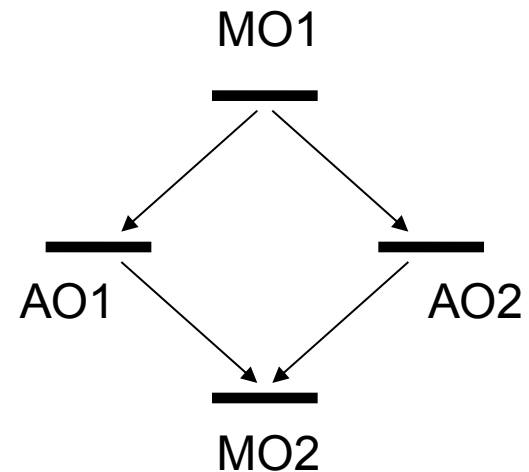
Модель почти свободных электронов

- Теперь, если мы рассмотрим слабый периодический потенциал как малое возмущение, мы получим расщепление электронных уровней
- При этом возникнут зоны запрещённых энергий



Приближение сильной связи

- Другой способ определения зонной структуры – рассматривать взаимодействие одинаковых атомных орбиталей (АО)
- При этом возникают связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали (МО), образующие зону разрешённых электронных состояний



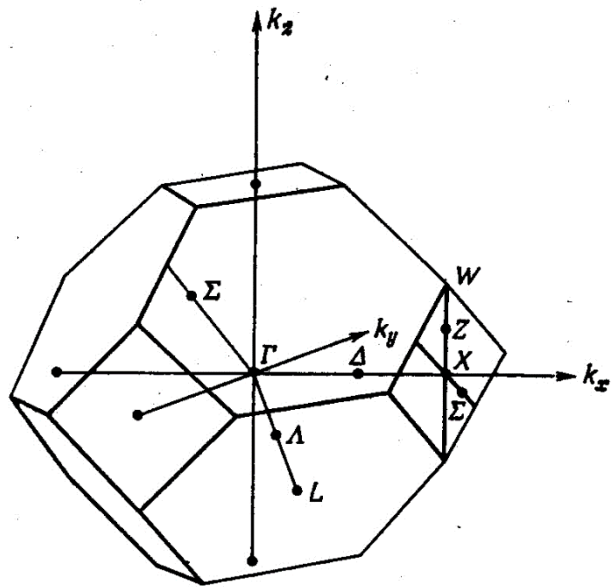
Электронные свойства кристаллов

- В диэлектриках есть полностью заполненная валентная зона и пустая зона проводимости, разделённые широкой (свыше 1 эВ) запрещённой зоной
- Полупроводники отличаются от диэлектриков меньшей шириной запрещённой зоны
- В металлах электроны заполняют часть разрешённой зоны (от 10 до 90 %)

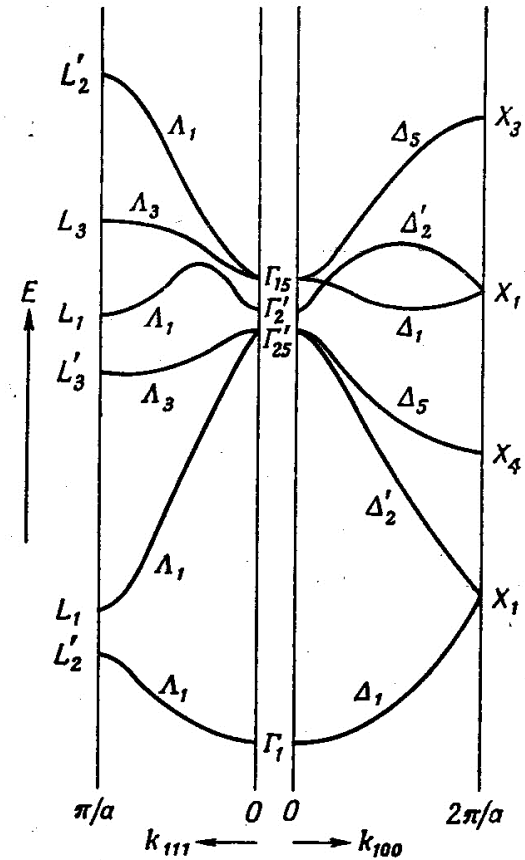
Электронные свойства кристаллов

- В полуметаллах одна из зон почти полностью занята электронами или почти полностью свободна
- Обычно, в полуметаллах имеются перекрывающиеся электронные зоны
- Совокупность всех зон энергии и называется **зонной (электронной) структурой** кристалла

Электронная структура кристаллов



Зона Бриллюэна для решеток алмаза и цинковой обманки.



Строение зон в германии по расчетам Германа
Спин не учитывается.

Электронные свойства кристаллов

- Вблизи дна (или потолка) разрешённой зоны энергию электрона можно приближённо считать квадратичной функцией волнового вектора
- Эту зависимость можно выразить через параметр, называемый эффективной массой

$$E(k) = \frac{p^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2}$$

Электронные свойства кристаллов

- Электронные свойства полупроводников зависят от поведения электронов, находящихся вблизи границ зон
- Поэтому, эффективная масса оказывается важным параметром, определяющим свойства кристаллов
- Она является тензорной величиной

Методы расчёта электронной структуры кристаллов

- Вариационный принцип
- Хартри, Хартри-Фок
- ЛКАО
- Метод присоединённых плоских волн (ППВ)
- Метод функций Грина (Коринги-Кона-Ростокера, ККР)
- Метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ)
- Метод псевдопотенциала
- Теория функционала плотности (ТФП)
- и др.

Метод Хартри

- Решение уравнения Шредингера – многоэлектронная волновая функция ищется в виде произведения одноэлектронных волновых функций
- Используется вариационная процедура на пробных функциях
- Вариационные параметры имеют смысл одноэлектронных собственных значений энергии

Метод Хартри

- Получаем уравнения на одноэлектронные функции подобные уравнениям Шредингера с «эффективным» потенциалом для каждого электрона, определяемым распределением электронной плотности остальных электронов
- Эту систему уравнений можно решить с помощью последовательных итераций
- Имеющиеся в системе электроны надо разместить по полученным одноэлектронным состояниям

Метод Хартри-Фока

- Простое произведение одноэлектронных волновых функций не обладает необходимыми свойствами симметрии
- Более корректным является использование определителей Слэтера
- При их подстановке в уравнение Шредингера и проведении вариационной процедуры получаются уравнения, в которых появляется новое слагаемое по сравнению с уравнениями Хартри

Метод Хартри-Фока

- Дополнительное слагаемое в методе Хартри-Фока описывает обменное взаимодействие
- Потенциал обменного взаимодействия является «локальным» в отличие от потенциала в уравнениях Хартри. Он зависит от координаты выделенного электрона. Иными словами, он описывает зарядовую «дырку», образующуюся вокруг рассматриваемого заряда из-за корреляционного отталкивания зарядов с параллельными спинами

Метод Хартри-Фока

- Учёт корреляции усложняет расчёты
- В отличие от атомных систем, в твёрдом теле невозможно точно учесть обменное взаимодействие
- Используются различные аппроксимации обменной добавки электронной плотности и потенциала остова

Метод ячеек

- Использовался для щелочных металлов
- Кристалл разбивается на ячейки Вигнера-Зейтца
- Задаются граничные условия для волновой функции на границе ячейки
- Задача нахождения кристаллической волновой функции сводится к задаче нахождения в.ф. внутри ячейки

Методы расчёта электронной структуры кристаллов

- В методе плоских волн разложение волновых функций производится по плоским волнам. Характеризуется медленной сходимостью
- В методе ортогонализированных плоских волн сходимость улучшается за счёт использования плоских волн ортогональных функциям внутренних оболочек

Методы расчёта электронной структуры кристаллов

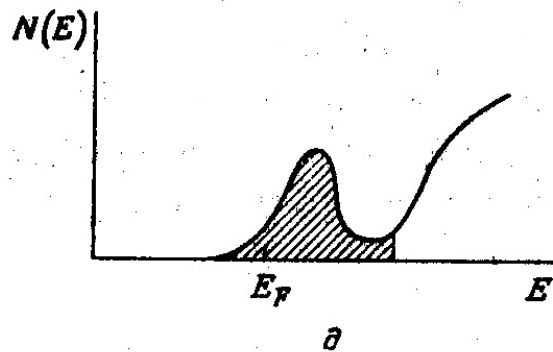
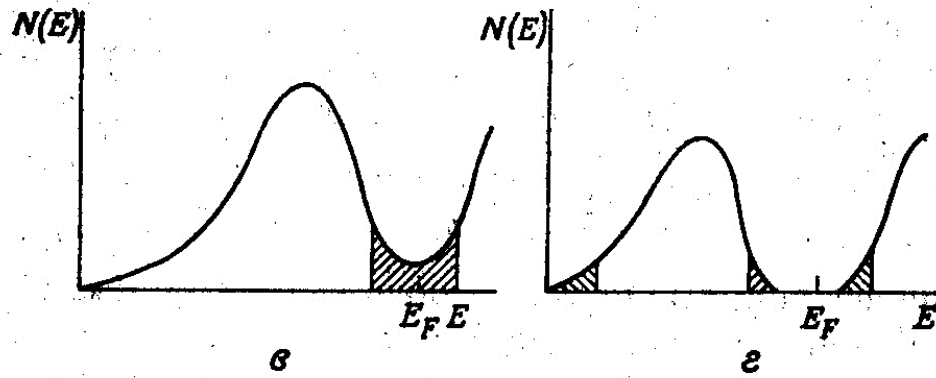
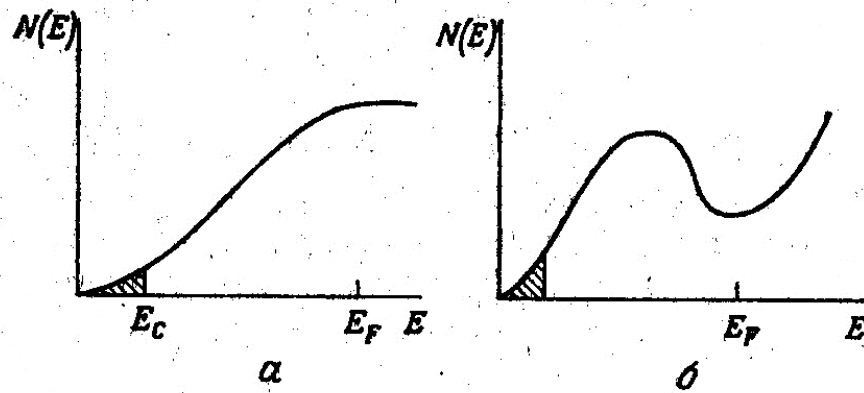
- В методе присоединённых плоских волн потенциал вблизи атомов берётся сферически симметричным, а между атомами – постоянным
- В теории функционала плотности в расчётах используются не волновые функции, а электронная плотность

Электронная структура некристаллических твёрдых тел

- Электронная проводимость неупорядоченных материалов меньше чем у соответствующих кристаллических
- Причиной образования запрещённой зоны считают дифракцию электронов на кристаллической решётке
- В неупорядоченных системах этот фактор отсутствует, тем не менее, они часто являются прозрачными
- Для описания электронных свойств неупорядоченных систем используют функцию **плотности электронных состояний**, подобную таковой для кристаллов

Электронная структура некристаллических твёрдых тел

- Для плотности электронных состояний аморфных материалов характерно образование «**ХВОСТОВ**» валентной зоны и зоны проводимости
- Электронные состояния в этих областях считаются локализованными



Заключение

- Для описания твёрдого тела как системы многих частиц используют различные приближения. Основными являются адиабатическое и одноэлектронное приближения
- Адиабатическое приближение позволяет разделить состояния ядерной и электронной подсистем
- В одноэлектронном приближении электроны рассматриваются как квазичастицы

Заключение

- Принцип Паули описывает правила поведения в коллективе фермионов. Он лежит в основе статистики Ферми-Дирака
- При использовании одноэлектронного приближения возникает проблема определения потенциала, в котором происходит движение частицы. В основе различных методов расчёта электронной структуры лежат различные приближения вида этого потенциала

Заключение

- Модель свободных электронов представляет собой газ невзаимодействующих между собой электронов в твёрдом теле
- Эта модель неплохо описывает особенности теплоёмкости, проводимости и теплопроводности металлов
- В модели свободных электронов важную роль играет понятие уровня Ферми

Заключение

- Электронный газ в металлах является вырожденным. Его температура Ферми очень высока. Этим объясняются особенности теплоёмкости металлов
- Согласно закону Видемана-Франца, следующему из модели свободных электронов, отношение теплопроводности металла к его проводимости есть произведение константы, не зависящей от свойств вещества на температуру

Заключение

- Наличие трансляционной инвариантности налагает определённые требования к виду волновой функции и зависимости энергии от волнового вектора
- Возникновение электронных энергетических зон можно объяснить в модели почти свободных электронов или в модели сильной связи
- Классификация твёрдых тел на проводники и диэлектрики отражает особенности заполнения электронных состояний

Заключение

- Существуют различные способы расчёта электронной структуры. Наиболее общим используемым подходом является вариационный принцип
- Для описания электронной структуры и свойств неупорядоченных систем используют представления о локализованных электронных состояниях

Контрольные вопросы

- В чём заключается сложность описания системы многих частиц?
- В чём заключается адиабатическое приближение?
- В чём заключается одноэлектронное приближение?
- В чём состоит значение принципа Паули?

Контрольные вопросы

- В чём заключается модель свободных электронов?
- К каким результатам приводит модель свободных электронов?
- Что такое химический потенциал (электронов)? Как он определяется?
- В каких пределах изменяется функция распределения Ферми-Дирака?

Контрольные вопросы

- Может ли химический потенциал электронного газа быть отрицательным?
- Каков порядок величины температуры Ферми электронного газа в металлах?
- Что означает вырожденность электронного газа?
- К чему приводит вырожденность электронного газа в металлах?

Контрольные вопросы

- Как связана температура Ферми с плотностью электронного газа?
- Как зависит теплоёмкость электронного газа от температуры? Почему?
- В чём заключается закон Видемана-Франца?

Контрольные вопросы

- В чём недостаток модели свободных электронов?
- В чём заключается теорема Блоха?
- Какое следствие имеет периодичность решётки кристалла для его электронной структуры?
- В чём заключается приближение слабой связи?
- В чём заключается приближение сильной связи?

Контрольные вопросы

- Привести классификацию твёрдых тел на основе их электронной структуры
- Что такое эффективная масса?
- Почему понятие эффективной массы имеет важное значение?
- Какие существуют методы расчёта электронной структуры т.т.?
- Какие представления используют для описания электронной структуры неупорядоченных систем?

КОНЕЦ ЛЕКЦИИ
