# **Теоретические методы химии поверхности и твердого тела**

Раздел 1. Теоретические методы химии твердого тела Раздел 2. Теоретические методы химии поверхности

#### Раздел 1.

Тема 1. Электропроводность твердых тел. Одноэлектронное приближение и зонная теория твердых тел. Электрические и магнитные свойства с точки зрения зонной теории

Тема 2. Многоэлектронные модели в квантовой химии наноструктурированых материалов. Модели Гейзенберга и Хаббарда. Теорема Либа.

Тема 3. Теоретическое моделирование низкотемпературной термодинамики наноматериалов.

Метод трансфер-матрицы.

### Электропроводность твердых тел

Электропроводность, проводимость — способность тела проводить электрический ток.

Вольтамперная характеристика: J = f(E),

Удельная электропроводность:  $\sigma = dJ/dE$ 

Удельное сопротивление:  $\rho = \sigma^{-1} = R * S/l$ 

Линейная вольт-амперная характеристика (закон Oma):  $J = \sigma E$ 

По величине электропроводности  $\sigma$  (в единицах ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>) все твердые тела делятся на три группы:

- 1) проводники ( $\sigma > 10^4$ ); (различные металлы)
- 2) полупроводники ( $10^{-10} < \sigma < 10^4$ ); (графит, бор, германий, фосфор и др.)
- 3) диэлектрики ( $\sigma$ <10<sup>-10</sup>) (алмаз).

## Органические металлы

Органические или синтетические металлы - органические соединения, обладающие металлической проводимостью. Удельная электропроводность ОМ — 10-10<sup>5</sup> ом-<sup>1</sup> \*cм-<sup>1</sup>

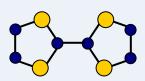
ОМ можно разделить по структуре на два типа –

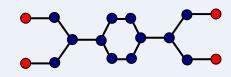
- 1. Полимеры (полиацетилен, полипиррол, полианилин)
  - 2. Кристаллы с переносом заряда, например, соли тетрацианхинодиметана (TCNQ)

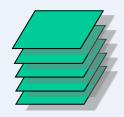
Проводящие полимеры на основе углеводородов (полиацетилен, полипиррол, полипарафенилен, политиофен и др) имеют сопряжённые связи вдоль всей своей длины, которые обеспечивают делокализацию π-электронов вдоль молекулы полимера.

# Полимерные комплексы с переносом заряда

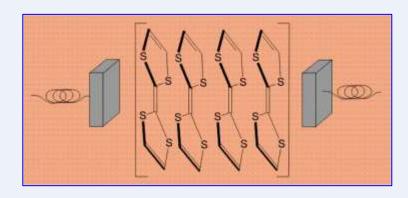
### TTF·TCNQ:







$$Д + A \leftrightarrow Д^+ + A^-$$



## Электропроводящие полимеры (ЭШ)

ЭПП могут сочетать механические свойства пластмасс (гибкость, прочность, ковкость, эластичность и т. д.) с высокой электропроводностью. Их свойства могут быть точно отрегулированы с помощью методов органического синтеза.

#### Область применения:

Антистатические покрытия Ингибиторы коррозии Электромагнитная защита для компьютеров Солнечные батареи Дисплеи мобильных телефонов Светодиоды и транзисторы









## Полиацетилен

Nobel Prize in Chemistry 2000: for the discovery and development of conductive polymers



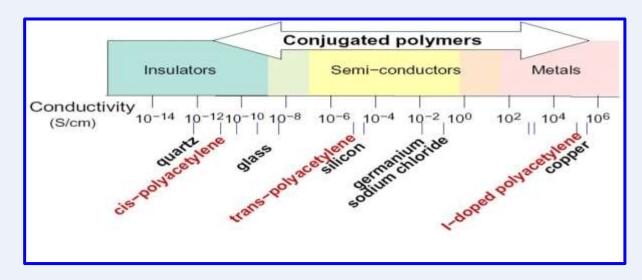




Alan J. Heeger

Alan G. MacDiarmid

Hideki Shirakawa



# Одноэлектронные методы в теории твердого тела

Метод Хюккеля и приближение Хартри-Фока

#### Орбитальное приближение:

$$\Psi(1,2,L N) = \Psi_1(1)\Psi_2(2)L \Psi_N(N)$$

Молекулярная орбиталь – область наиболее вероятного пребывания электрона в электрическом поле ядер атомов, составляющих молекулу.

$$\Psi_n = \sum_{k=1}^N a_{k,n} \varphi_k$$

### Энергетический спектр полиацетилена

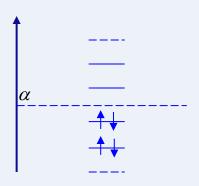
#### Простой метод Хюккеля

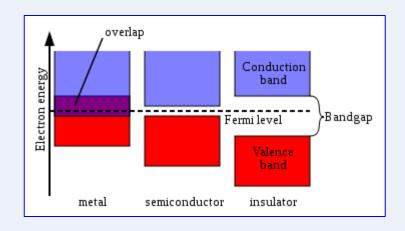
$$\begin{cases} (\alpha - \lambda) a_1 + \beta a_2 + \beta a_N = 0 \\ \beta a_1 + (\alpha - \lambda) a_2 + \beta a_3 = 0 \\ \dots \\ \beta a_1 + \beta a_{N-1} + (\alpha - \lambda) a_N = 0 \end{cases}$$

$$a_n = 1/\sqrt{N} \exp(ikn)$$

$$a_n = 1/\sqrt{N} \exp(ikn)$$
  $k = \frac{2\pi}{N}l, l = 0, 1, 2K N - 1$ 

$$\lambda = \alpha + \beta(\exp(ik) + \exp(-ik)) = \alpha + 2\beta\cos(k)$$





## Энергия основного состояния

$$E_0 = N\alpha + 4\beta \sum_{|k| \le \frac{\pi}{2}} \cos(k)$$

$$E_0 = N\alpha + \frac{2\beta N}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos(k) dk = N\left(\alpha + \frac{4\beta}{\pi}\right)$$

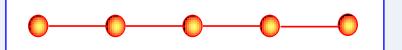
Энергия электрона, двигающегося в поле цепочки ионов: квазичастичный характер низкоэнергетических возбуждений

$$\lambda = \alpha + 2\beta - \beta \left(\frac{2\pi a}{L}l\right)^2, \quad l = 0, 1, 2K N - 1$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi(x)}{(dx)^2} = \lambda \Psi(x) \rightarrow \lambda = \frac{\hbar^2 l^2}{2mL^2}$$

$$m = \frac{\hbar^2}{2|\beta| \, a^2}$$

### Энергетический спектр конечного фрагмента полиацетилена



$$\begin{cases} (\alpha - \lambda) a_1 + \beta a_2 = 0 \\ \beta a_1 + (\alpha - \lambda) a_2 + \beta a_3 = 0 \\ \dots \\ \beta a_{N-1} + (\alpha - \lambda) a_N = 0 \end{cases}$$

$$a_0 = a_{N+1} = 0$$

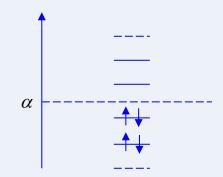
$$a_0 = a_{N+1} = 0$$
  $a_n = A_1 \exp(ikn) + A_2 \exp(-ikn)$ 

$$a_n = A_1 \sin(kn)$$

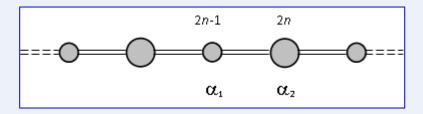
$$k = \frac{\pi}{N+1}l$$
,  $l = 1, 2, 3 \text{ K } N$ 

$$\lambda = \alpha + 2\beta \cos(k)$$

$$E_0 / N = \alpha + \frac{4\beta}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos(k) dk = \alpha + \frac{4\beta}{\pi}$$



# Элементарные возбуждения как квазичастицы



$$\begin{cases} (\alpha_1 - \lambda_k) x + (1 + \exp(-ik)) \beta y = 0 \\ (\alpha_2 - \lambda_k) y + (1 + \exp(ik)) \beta x = 0 \end{cases}$$

$$k = \frac{4\pi}{N}l$$
,  $l = 0, 1, 2 \text{ K } N/2-1$ 

$$\begin{cases} a_{2n-1} = x \exp(ikn) \\ a_{2n} = y \exp(ikn) \end{cases}, \ n = 0, 1, K \ N/2 - 1$$

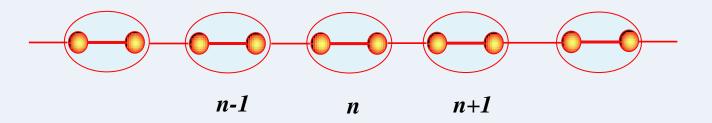
$$\lambda_k = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \pm \left[ \left( \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} \right)^2 + 4\beta^2 \cos^2 \left( \frac{k}{2} \right) \right]^{1/2}$$

$$\Delta E = \left| \alpha_1 - \alpha_2 \right|$$

$$m = \frac{h^2 |\alpha_1 - \alpha_2|}{32 (\beta a)^2}$$

## Пайерлсовская неустойчивость

#### Основное состояние димеризованной цепочки



$$\beta(r) = \beta(0) + \left(\frac{d\beta}{dr}\right)_{r=0} r = \beta_0 + Ar = (1+x)\beta_0$$

$$(1-x) b_{n-1} + (1+x) b_n = \varepsilon a_n$$
  
 $(1+x) a_n + (1-x) a_{n+1} = \varepsilon b_n$ 

$$\varepsilon_k = \pm 2(\cos^2(k/2) + x^2 \sin^2(k/2))^{1/2}$$
 $E_0/N = -4/\pi E(p), p^2 = 1-x^2$ 
 $E_0/N = -4/\pi (1+x^2 \ln(4/x)/2)$ 

## Пайерлсовская неустойчивость

#### Стабилизация структуры за счет понижения симметрии



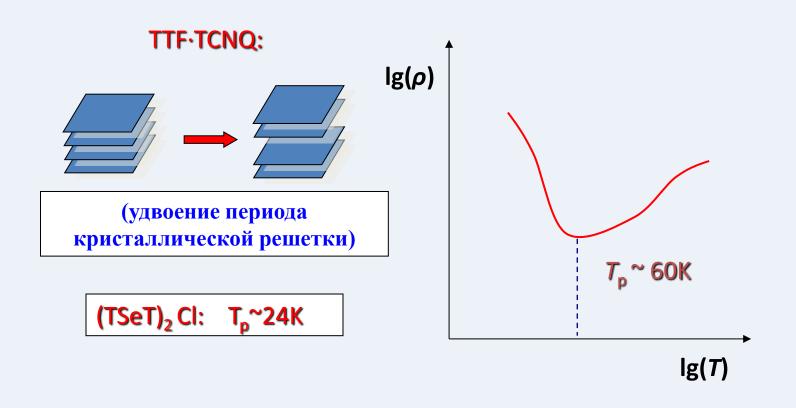
$$\mathbf{H}(\mathbf{R}_0 + \delta \mathbf{R}) = \mathbf{H}(\mathbf{R}_0 - \delta \mathbf{R}), \quad 0 < \mathbf{x} = \frac{\delta \mathbf{R}}{\mathbf{R}_0} << 1$$

$$\boldsymbol{E}_{0}(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{E}_{0}(-\boldsymbol{x}) \rightarrow \Delta \boldsymbol{E}_{1} = 0, \ \Delta \boldsymbol{E}_{2} < 0 \ \rightarrow \ \Delta \boldsymbol{E}_{\pi} < 0$$

$$\Delta \boldsymbol{E}_{\pi} \sim \boldsymbol{x}^2 \ln \boldsymbol{x} < 0, \quad \Delta \boldsymbol{E}_{\nu} = \frac{\boldsymbol{K}\boldsymbol{x}^2}{2} > 0$$

### Переход Пайерлса в кристаллах TTF·TCNQ

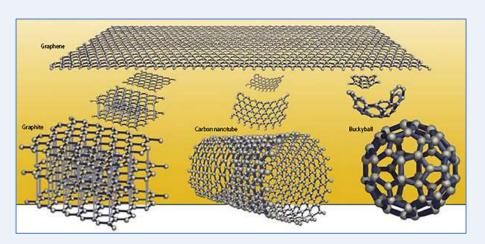
(учет трехмерного электрон-фононного взаимодействия)





## Графен – это кристаллическая двумерная поверхность толщиной в один или два атомных слоя.

А. Гейм и К. Новоселов: формировании двумерной кристаллической поверхности на подложке из окиси кремния.





На исследования графена выделено несколько миллиардов долларов, и по прогнозам ученых, этот материал сможет заменить собою кремний в полупроводниковой промышленности.

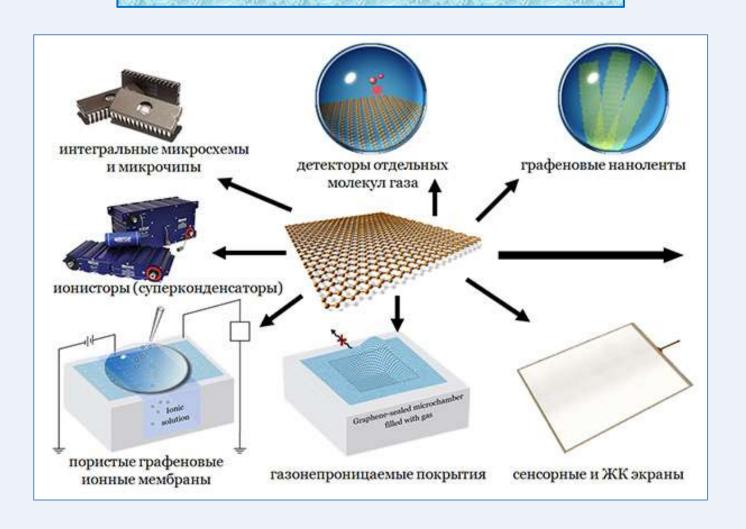
# Свойства графена

- •Ультра тонкий, механически очень прочный, прозрачный, гибкий и электропроводящий материал.
- •Плотность- 0.77 мг/м². Гамак из графена площадью 1 м² весил бы 77 мг.



- Практически прозрачен и потому не имеет цвета.
- Обладает прочностью на разрыв 42 Н/м, в 100 раз прочнее стали такой же толщины. Упомянутый гамак выдержал бы 4 кг и был бы при этом невидимым. Весил бы гамак как один ус кошки.
- Сопротивление гамака составило бы 31 Ом. Проводимость графена выше проводимости меди!
- Теплопроводность графена в 10 раз выше, чем у меди.
- •Доля поглощенного света в широком интервале не зависит от длины волны

## Области применение графена



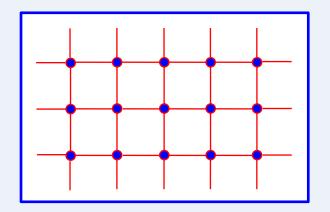
## Графеновые аккумуляторы





На основе графена в Испании разработана аккумуляторная батарея, которая нового на 77% дешевле литиевых аналогов, в два раза легче по весу и может быть полностью заряжена всего за 8 минут. Этого заряда хватит на 1000 километров пробега электромобилю в то время как самые современные серийные электромобили на литиевых аккумуляторах требуют для зарядки несколько часов, а заряда хватает только на 300 километров.

# Энергетический спектр квадратной решетки в методе Хюккеля

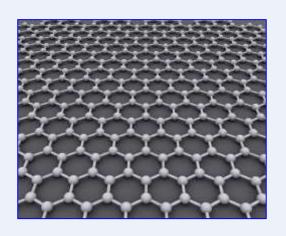


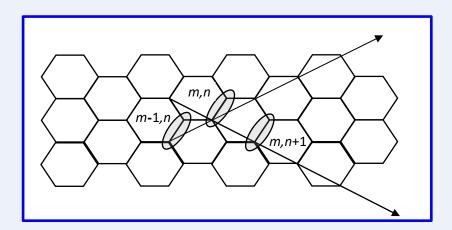
$$\begin{cases} (\alpha - \lambda) a_{1,1} + \beta a_{1,2} + \beta a_{1,N} + \beta a_{2,1} + \beta a_{M,1} = 0 \\ \beta a_{1,1} + (\alpha - \lambda) a_{1,2} + \beta a_{1,3} + \beta a_{2,2} + \beta a_{M,2} = 0 \\ \vdots \\ \beta a_{M,N-1} + \beta a_{M,1} + \beta a_{1,N} + \beta a_{M-1,N} + (\alpha - \lambda) a_{M,N} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} a_{m,n} = a_{m,n+N} & a_{m,n} = A \exp(ik_1 m + ik_2 n) \\ a_{m,n} = a_{m+M,n} & \lambda = \alpha + 2\beta \left[\cos(k_1) + \cos(k_2)\right] \end{cases} \qquad k_1 = \frac{2\pi}{M} l_1, \quad l_1 = 0, 1, 2 \text{ K } M - 1, \\ k_2 = \frac{2\pi}{N} l_2, \quad l_2 = 0, 1, 2 \text{ K } N - 1 \end{cases}$$

$$\lambda = \alpha + 4\beta \cos\left(\frac{k_1 + k_2}{2}\right) \cos\left(\frac{k_1 - k_2}{2}\right) \qquad \qquad \varepsilon_0 = \alpha + \frac{4\beta}{\pi^2} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos(x) \cos(y) dx dy = \alpha + \frac{16\beta}{\pi^2}$$

## Графен в методе Хюккеля





$$\begin{cases} (\lambda - \alpha) a_1(m, n) = \beta \left[ a_2(m, n) + a_2(m - 1, n + 1) + a_2(m - 1, n) \right] & m = 1, 2L M, \\ (\lambda - \alpha) a_2(m, n) = \beta \left[ a_1(m, n) + a_1(m + 1, n - 1) + a_1(m + 1, n) \right] & n = 1, 2L N \end{cases}$$

$$\begin{cases} a_i(m,n) = a_i(m+M,n) \\ a_i(m,n) = a_i(m_1,n+N) \end{cases}, i = 1, 2 \begin{cases} a_1(m,n) = x \exp(ik_1m + ik_2n) \\ a_2(m,n) = y \exp(ik_1m + ik_2n) \end{cases}, k_1 = \frac{2\pi}{M}l_1, l_1 = 0, 1, 2 \text{ K } M-1, k_2 = \frac{2\pi}{N}l_2, l_2 = 0, 1, 2 \text{ K } N-1 \end{cases}$$

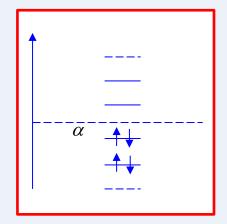
## Энергетический спектр графена

$$\begin{cases} (\lambda - \alpha)x = \beta y \Big[ 1 + \exp(-ik_1) + \exp(i(k_2 - k_1)) \Big] \\ (\lambda - \alpha)y = \beta x \Big[ 1 + \exp(ik_1) + \exp(i(k_1 - k_2)) \Big] \end{cases}$$

$$\lambda = \alpha \pm \beta \left[ 3 + 2\cos(k_1) + 2\cos(k_2) + 2\cos(k_1 - k_2) \right]^{1/2}$$

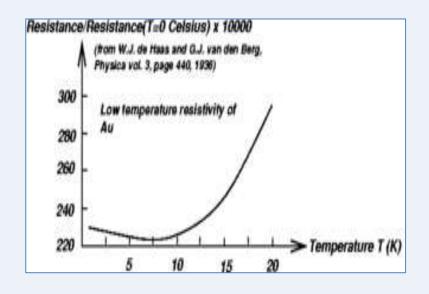
$$\left( k_1 = \frac{2\pi}{3}, k_2 = \frac{4\pi}{3} \right)$$

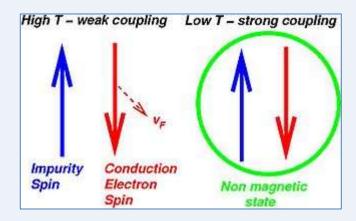
$$\left( k_1 = \frac{4\pi}{3}, k_2 = \frac{2\pi}{3} \right)$$



## Эффект Кондо

**Эффект Кондо** — эффект увеличения электрического сопротивления слаболегированных магнитными примесями немагнитных металлических сплавов при температурах, близких к абсолютному нулю. Температуру, при которой наблюдается минимум сопротивления называют *температурой Кондо*.

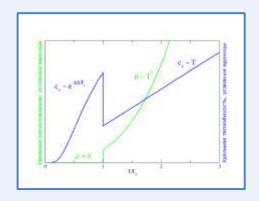




## Сверхпроводимость

Сверхпроводимость — свойство некоторых материалов обладать *строго нулевым* электрическим сопротивлением при достижении ими температуры ниже определённого значения (критическая температура).

Известны несколько сотен соединений, чистых элементов, сплавов и керамик, переходящих в сверхпроводящее состояние.



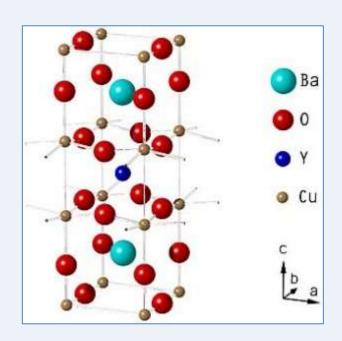




### Теория Бардина-Купера-Шриффера (БКШ)

Электроны вблизи поверхности Ферми могут испытывать эффективное притяжение, взаимодействуя друг с другом посредством фононов. Эти электроны объединяются в пары, называемые куперовскими. Куперовские пары, в отличие от отдельных электронов, обладают рядом свойств, характерных для бозонов, которые при охлаждении могут переходить в одно квантовое состояние. Эта особенность позволяет парам двигаться без столкновения с решёткой и оставшимися электронами, то есть без потерь энергии (сверхтекучесть куперовских пар).

### Высокотемпературная сверхпроводимость

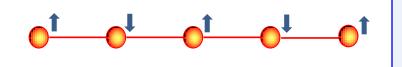


Теория БКШ: максимальная величина критической температуры не может превышать 40К.

ВТСП - сверхпроводники с критической температурой выше точки кипения азота (77 К или -196 °C) Первое соединение из класса высокотемпературных сверхпроводящих купратов  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  открыли Карл Мюллер и Георг Беднорц в 1986 г. Рекордным значением критической температуры  $T_c$  =135 К обладает вещество  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$  . Сероводород под давлением ~1400000 атм. имеет  $T_c$  =203 К.

## Электронная корреляция

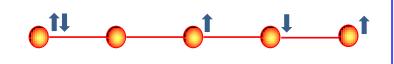
$$N_e = N$$



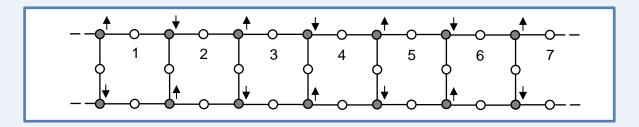
Гомеополярные состояния

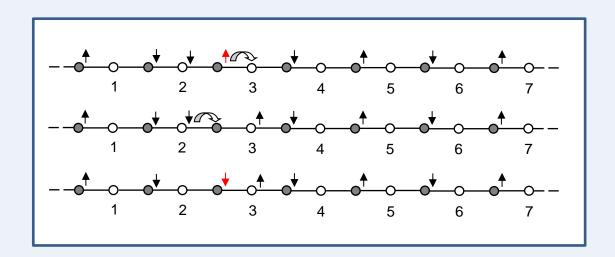
$$D = 2^N$$

Ионные состояния

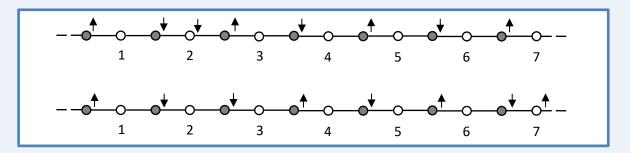


## Корреляционный механизм Хирша

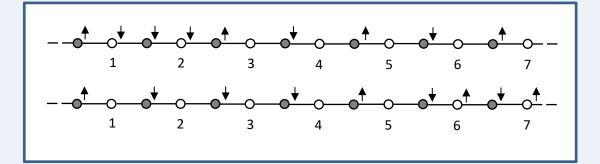




## Эффективное притяжение дырок



#### $\Delta E = 5J$



 $\Delta E = 2J$